



Impacts des processus aux interfaces solide/liquide sur la mobilité des éléments : Observations de terrain-Expérimentation-modélisation

Mélanie Davranche

► To cite this version:

Mélanie Davranche. Impacts des processus aux interfaces solide/liquide sur la mobilité des éléments : Observations de terrain-Expérimentation-modélisation. Géochimie. Université Rennes 1, 2008. tel-00289457

HAL Id: tel-00289457

<https://theses.hal.science/tel-00289457>

Submitted on 25 Sep 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

H.D.R.

Présentée devant

Université de Rennes 1

Par

Mélanie Davranche
Maître de Conférences
Géosciences-Rennes UMR 6118

**Impacts des processus aux interfaces sol-eau sur la
spéciation des éléments :
Observation de terrain-Expérimentation-Modélisation**

Soutenue le 28 05 2008 devant la commission d'examen

Composition du Jury

Président de Jury

Jean-Claude Bollinger

Université de Limoges

Rapporteurs

Catherine Jeandel
Laura Sigg
Bernard Dupré

Université de Toulouse III
EAWAG (Suisse)
Université de Toulouse III

Examineurs

Aline Dia
Gérard Gruau

Université de Rennes 1
Université de Rennes 1

Sommaire

Curriculum vitae.....	3
<i>Cycle d'étude.....</i>	<i>3</i>
<i>Programmes de recherche.....</i>	<i>3</i>
<i>Encadrements.....</i>	<i>4</i>
<i>Publications de 'rang A'.....</i>	<i>6</i>
<i>Publication de 'rang B'.....</i>	<i>7</i>
<i>Communications.....</i>	<i>8</i>
<i>Rapport</i>	<i>10</i>
<i>Responsabilités administratives et de recherches</i>	<i>10</i>
<i>Enseignement</i>	<i>11</i>
<i>Formation professionnelle</i>	<i>13</i>
Bilan des activités de recherche	14
I. Introduction.....	14
II. Remobilisation de la charge en métaux de solides minéraux : Impact de la réduction (Thèse de M. Davranche, Programme Frichindus)	15
1. Démarche expérimentale.....	18
2. Mobilisation des métaux par réduction chimique (Davranche et Bollinger, 2000a et b ; Davranche et al., 2003).....	19
3. Modèle de solubilisation de la charge en métaux de solides en milieu réducteur (Davranche et Bollinger, 2001).....	20
4. Mobilité des métaux en présence de bactéries ferro-réductrices	22
5. Conclusions.....	23
III. Bioréduction du fer en conditions naturelles (Thèse M. Fakih, Programme ECCO : Biogéochimie du fer et des éléments traces associés : As, Cd)	24
1. Méthodologie et démarche expérimentale (Fakih et al., 2008a soumis)	27
a. Supports inertes recouverts d'oxydes de Fe	27
b. Colonnes de sol anaérobies	28
c. Expérimentation <i>in situ</i> : étude de terrain.....	29
d. Démarche expérimentale globale	31
2. Validation des systèmes expérimentaux	32
a. Validation des analyses quantitatives sur supports.....	33
b. Validation des colonnes anaérobies.....	34
c. Validation des systèmes de terrain et du choix du site expérimental	36
3. Premiers résultats	39
a. Expérimentation en laboratoire (Fakih et al., 2008b en préparation)	39
b. Expérimentation de terrain	44
4. Expérience complémentaire	52
5. Conclusions.....	53
IV. Rôle de la dynamique des matières organiques sur le transfert des éléments traces à l'interface sol/eau en milieu réducteur : Approche expérimentale (Thèse M. Grybos, Contrat de Plan Etat-Région Bretagne, ORE-Agrys).....	55
1. Méthodologie expérimentale.....	58
2. Démarche expérimentale couplée	59
3. Mécanisme responsable de la libération de la matière organique en milieu réducteur (Grybos et al., 2008, en révision)	61
4. Estimation de l'impact du transfert de la MO sur la mobilité des éléments traces en milieu réducteur (Grybos et al., 2007).....	66

5. Conclusions	73
V. Impact de la complexation organique sur le comportement des éléments traces en milieu oxydant : Utilisation d'éléments remarquables, les REE. (Thèse O. Pourret, contrat de Plan Etat-Région Bretagne, ORE Agrys)	74
1. Influence de la complexation organique sur l'adsorption des REE et le développement de l'anomalie de Ce à la surface d'oxydes de Fe et Mn : (Davranche et al., 2004, 2005).....	76
a. Contexte de l'étude.....	76
b. Démarche expérimentale et méthodologie	78
c. Expériences d'adsorption organique et inorganique de REE à la surface de solides oxydants	78
d. Processus mis en jeu.....	80
e. Implications concernant l'utilisation de Ce comme proxy redox	82
2. Complexation des REE à la matière organique : Constantes de complexation et spéciation dans les eaux de surfaces oxydantes (Pourret et al., 2007 a, b, c et d)	82
a. Démarche de l'étude.....	83
b. Résultats des expériences de complexation REE-acide humique.....	85
c. Détermination des constantes de complexation REE-acide humique (Model VI, WHAM VI)	86
d. Spéciation des REE dans une eau de rivière de composition moyenne et oxydante : World Average River Water.	89
e. Résultats complémentaires : nouveau mécanisme de développement de l'anomalie de Ce en solution oxydante carbonatée.....	92
3. Conclusions et implications	96
VI. Bilan des activités de recherche	99
Projet de recherche	102
I. Contexte scientifique	102
II. Objectifs.....	103
III. Méthodologie expérimentale	106
1. Expériences de complexation compétitive des REE	106
2. Modélisation de la distribution des REE dans les eaux continentales de surface.....	107
IV. Résultats complémentaires : Développement d'analyses fines de matrices complexes.	109
V. Insertion dans le contexte international	109
Références Bibliographiques.....	111
Publications	121

Curriculum vitae

Nom : **DAVRANCHE**
Prénom : **Mélanie**
Date et lieu de naissance : **24.07.73 à Lille (59)**
Nationalité : **Française**
Situation de famille : **Mariée, 2 enfants**

Fonction et établissement : **Maître de Conférence (entrée en fonction le 03. 09. 2001)**
Géosciences-Rennes UMR-CNRS 6118
Université de Rennes 1
Campus Beaulieu
35042 Rennes cedex

Tél. : **02 23 23 57 69**
Fax : **02 23 23 57 87**
E-mail : **melanie.davranche@univ-rennes1.fr**

Cycle d'étude

Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (soutenue le 26 septembre 2000)

Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'eau

Evaluation du potentiel de remobilisation de la charge en métaux lourds de solides pollués en milieu réducteur

Directeurs de thèse : Professeur J. C. Bollinger,
Professeur H. Bril

DEA (1996) (ESIP, Université de Poitiers)

Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Sujet de recherche : "Remobilisation de la charge en métaux de solides pollués en fonction des conditions oxydoréductrices"

Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, LSEE, Université de Limoges

Maîtrise de CHIMIE ACQE (1995) (Université de Limoges)

Spécialité : Analyse et Contrôle de la Qualité en Environnement

Programmes de recherche

- 2008-2011 Programme ANR non-thématique : 'Jeunes chercheuses - jeunes chercheurs' : 'Rare earth elements partitioning at solid-water interface: Impact on REE geochemical behaviour and tracing properties'
Responsable du projet : Mélanie Davranche
- 2006-2008 Programme national EC2CO : Géochimie des métaux trace et du carbone organique dans les zones estuariennes des rivières arctiques: couplage d'analyses physico-chimiques et isotopiques.
Responsable du projet : Jérôme Viers, Université Paul Sabatier-Toulouse
Responsable du projet au sein de Géosciences-Rennes : Aline Dia
Laboratoires participants :
LMTG/OMP UMR 5563
LCBOP/BioEMCo UMR 7618
Géosciences Rennes, UMR 6118
CGS UMR 7517
- 2004-2006 Programme national ECCO/ECODYN : Biogéochimie du fer et des contaminants associés (As, Cr, Cd)
Responsable du projet : Guillaume Morin (LMCP, Université Paris 6)

Responsable du projet au sein de Géosciences-Rennes : Mélanie Davranche

Laboratoires participants :

LMCP UMR 7590,

Géosciences Rennes UMR 6118,

Ecobio UMR 6553

ITO, ETH Zurich (Suisse)

- 2003- en cours ORE-Agrhys : Temps de réponse dans les agro-hydrosystèmes
Responsable du projet : Philippe Mérot, INRA (Rennes)
Responsable du projet au sein de Géosciences-Rennes : Gérard Gruau
Laboratoires participants :
Géosciences-Rennes UMR 6118,
INRA-Agrocampus Sol, Agronomie et Spatialisation de Rennes.
- 2001-2003 Programme National PNSE : Rôle des facteurs bioclimatique sur l'altération et le transfert d'éléments traces à l'interface sol-eau : analyse, expérimentation et modèle
Responsable du projet : Aline Dia, Géosciences-Rennes
Laboratoires participants :
Géosciences-Rennes UMR 6118,
INRA-Agrocampus Sol, Agronomie et Spatialisation de Rennes.
INAPG-Versailles

Encadrements

Depuis ma nomination à Rennes

Thèses	2006-2009	Mathieu PEDROT (50%) Rôle des particules colloïdales sur la composition chimique des eaux naturelles : séquestration et libération des éléments traces Directeur : Aline Dia
	2005-2008	Mohamad FAKIH (35%) Biogéochimie du fer : réduction et bio-oxydation Directeur : Aline Dia Co-directeur : Xavier Châtellier
	2003-2006	Olivier POURRET (50%) Impact de la matière organique sur le comportement des REE en solution: étude expérimentale et modélisation Directeur : Gérard Gruau
	2003-2006	Malgorzata GRYBOS (50%) Une approche expérimentale du rôle de la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et de la dynamique des matières organiques sur les transferts de métaux à l'interface sol/eau Directeur : Gérard Gruau
	2002-2005	Chrystelle AUTERIVES (50%) Caractérisation du fonctionnement hydrologique et hydrochimique des tourbières des marais du Cotentin-Bessin zone de Sainteny – Réalisation d'un modèle hydrodynamique en tant qu'outil d'aide à la gestion Directeur : Luc Aquilina.
MASTER 2	2007-2008	Rémi MARSAC (Master 2 Chimie Marine, Université de Bretagne occidentale, Brest) (50%) Propriétés de complexation des substances humiques : le cas des REE. Co-encadrants : Aline Dia et Gérard Gruau

DEA	2002-2003	Olivier POURRET (DEA Science de le Terre et de l'Univers, Université de Rennes 1) (50%) Impact de la complexation organique sur le comportement redox du cérium et sur l'adsorption des REE à la surface d'un oxyde de fer. Co-encadrant : Gérard Gruau
	2001-2002	Katia MOZOL (DEA Science de le Terre et de l'Univers, Université de Rennes 1) (50%) Rôle des processus d'oxydoréduction sur les transferts d'éléments traces à l'interface eau-sol : Approche expérimentale. Co-encadrant : Gérard Gruau
Stages	2005-2006	Dan JIN (Master 1 Gestion intégrée des bassins versants) Complexation compétitive entre la matière organique et les oxydes de manganèse vis-à-vis des REE Emilie DOUCHET (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes) Etude de la réduction d'oxyde de fer et impact sur la mobilité des éléments associés : Colonne Anaérobie Dominique GAERTNER (ETH Zurich) Complexation organique des REE : Impact de la cinétique de complexation sur leur fractionnement Co-encadrant : Olivier Pourret
	2004-2005	Léa VOGT (ETH Zurich) Biogéochimie du Fer : Réduction biologique de supports recouverts d'oxydes de fer dopés en métaux lourds Co-encadrant : Aline Dia
	2002-2003	Pauline GUEUTIN (Maîtrise BOPE Rennes) Etude de l'adsorption du Cu^{2+} sur billes de verres : Etude en réacteur fermés et colonne. Co-encadrants : Jean de Brémond d'Ars, Luc Aquilina

Participation à l'encadrement de stage de DEA et Maîtrise avant ma nomination

DEA	1999-2000	Nicolas MERIGOT (DEA : Chimie et Microbiologie de l'eau) Etude de l'adsorption de l'arsenic sur la goethite et la calcite Laboratoire de Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Limoges (87) Directeur : J-C Bollinger
	1997-1998	Sandrine BEAUFRETON (DEA : Chimie et Microbiologie de l'eau) Influence des carbonates sur la charge de surface de différents solides Laboratoire de Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Limoges (87) Directeur : A. Bourg
	1996-1997	Magalie ROUCACHE (DEA : Chimie et Microbiologie de l'eau) Etude de la mobilité des métaux lourds par extractions chimiques dans les solides pollués Laboratoire de Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Limoges (87) Directeur : A. Bourg
Stage	1996-1997	Etude de réhabilitation de la friche industrielle de Bort-les-Orgues TER Maîtrise de Chimie ACQE. Faculté des Sciences de Limoges (87)

Publications de 'rang A'

Publications parues et acceptées

18. Insights into colloid-mediated trace element release at soil/water interface
M. Pédrot, A. Dia, M. Davranche, O. Pourret, O. Henin, M. Bouhnik-Le Coz, G. Gruau
Journal of colloid and interface Sciences, acceptée, 2008
17. A new insight into the Cerium Anomaly
O. Pourret, Davranche M., Gruau G., A. Dia
Chemical Geology, sous presse, 2008.
16. Bacterial surfaces hinder the oxidation and hydrolysis of Fe^{2+} ions.
M. Fakhri, X. Châtelier, M. Davranche, A. Dia.
Environmental Science Technology, **42**, 3194-3200.
15. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on Ce anomaly development and REE adsorption.
M. Davranche, O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, D. Jin, and D. Gaertner
Chemical Geology, **247**, 154-170, 2008.
14. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction?
Grybos M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P.
Journal of Colloid and Interface Science, **314**, 490-501, 2007.
13. Competition between humic acid and carbonates for Rare Earth Element Complexation
Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A.
Journal of Colloid and Interface Science, **305**, 25-33, 2007
12. Experimental rare earth elements complexation with humic acid
Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A.
Chemical Geology, **243**, 128-141, 2007.
11. Organo-colloidal control on major and trace element partitioning in shallow groundwater: confronting ultrafiltration and modelling
Pourret O., Dia A., Davranche M., Gruau G., Henin O., Angée M.
Applied Geochemistry, **22**, 1568-1582, 2007
10. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data.
Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A.
Geochimica Cosmochimica Acta, **71**, 2718-2735, 2007
9. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO_2 : Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression
Davranche M., Pourret O. Gruau, G., Dia A., Le Coz-Bouhnik, M.
Geochimica Cosmochimica Acta, **20**, 4825-4835, 2005
8. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide
Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A.
Journal of Colloid and Interface Science, **277**, 271-279, 2004
7. Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwater
Gruau, G., Dia, A., Olivié-Lauquet, G., Davranche, M., Pinay G.
Water Research, **38**, 3576-3586, 2004.
6. Effect of Reductive Conditions on Metal Mobility from Wasteland Solids: An Example from Mortagne du Nord Site (France)

Davranche M., Bollinger J-C, Bril H
Applied Geochemistry, **18**, 383-394, 2003

5. Trapping and mobilisation of arsenic and lead in former mine tailings - Environmental conditions effects
Courtin-Nomade A, Neel C., Bril H., Davranche M.
Bulletin de la Société Géologique de France, **173**, 479-485, 2002

4. Influence of carbonate on the surface charge of a natural solid
Davranche M., Beaufreton S., Bollinger J-C
Journal of Colloid and Interface Science, **249**, 113-118, 2002

3. A desorption/dissolution model for metal release from polluted soil under reductive conditions
Davranche M., Bollinger J-C
Journal of Environmental Quality, **30**, 1581-1586, 2001

2. Release of heavy metals from iron oxyhydroxides under reductive conditions: metal/solid interaction
M. Davranche, J-C. Bollinger.
Journal of Colloid and Interface Science, **232**, 165-173, 2000

1. Heavy metals desorption from synthesized and natural Fe and Mn oxyhydroxides: effect of reductive conditions
M. Davranche, J-C. Bollinger.
Journal of Colloid and Interface Science, **227**, 531-539, 2000

Publications en révision et soumises

3. Development of a new support for experimental study of dissolution of Fe-oxyhydroxides in anoxic soils.
M. Fakihi, M. Davranche, A. Dia, B. Nowack, Petitjean P., X. Châtelier, Gruau G.
Applied Geochemistry, Soumise, 2008

2. Organic matter release in wetlands: Effect of pH change and Fe(III) reduction
M. Grybos, M. Davranche, G. Gruau, P. Petitjean
European Journal of Soil Science, en révision, 2008

1. Hydrological budget of a peatland related to the discharge of a regional aquifer
C. Auterives, L. Aquilina, Olivier Bour, M. Davranche, V. Paquereau.
Water Resource Research, en révision, 2008

Publications en préparation

4. Reductive dissolution of Arsenate-iron (III) oxyhydroxides in a natural soil
M. Fakihi, M. Davranche, A. Dia, B. Nowack, G. Morin, Petitjean P., X. Châtelier, Gruau G.
Chemical Geology

3. Fe(III) reduction in wetland soils: An experimental study of the impact of the aerobia (drying) and anaerobia (flooding) alternation
M. Grybos, M. Davranche, G. Gruau, P. Petitjean
Geoderma

2. Speciation of rare earth elements in shallow groundwaters: assessing the role of organic matter and pH
O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, M. Davranche
Geochimica Cosmochimica Acta

1. How hydrological conditions prevailing in peatland could influence hydrochemical processes?
C. Auterives, L. Aquilina, M Davranche
Water Resource Research

Publication de 'rang B'

1. An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids
Davranche M., Lacour S., Bordas F., Bollinger J-C
Journal of Chemical Education, **80**, 76-78, 2003

Communications

Communications orales

Internationales

9. Bacterial surfaces inhibit the oxidation of Fe(II).
X. Chatellier, M. Fakih, M. Davranche, A. Dia, G. Gruau
17th Annual Goldschmidt Conference, Cologne, Allemagne, Geochimica Cosmochimica Acta 71, A162-A162, Août 2007.
8. Unraveling the organo-colloidal control on trace element distribution: an experimental contribution.
A. Dia, M. Pédrot, M. Davranche, O. Pourret, P. Petitjean, O. Henin et M. Le Coz-Bouhnik
AGU Fall Meeting, San Francisco (USA), Décembre 2006.
7. In situ reduction on iron oxyhydroxides and associated elements behaviour in a wetland soil: New iron coated support technique.
M. Davranche, L. Vogt, A. Dia, G. Gruau, B. Nowack
15th Annual Goldschmidt Conference, Moscow, USA. Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 10, supplement 1, 455, 2005
6. Organo-colloidal control on trace element distribution in shallow groundwaters: Fingerprinting by ultracentrifugal cells
A. Dia, E. Morin, O. Pourret, G. Gruau, M. Davranche, O. Henin.
15th Annual Goldschmidt Conference, Moscow, USA. Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 10, 185
5. Influence of groundwater transfer on wetland hydrochemical dynamic
L. Aquilina, F. Tortrat, V. Paquereau, C. Auterives, M. Davranche, A. J. Francez, P. Marmonier, J. B. Wetton, P. Weng
EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Nice, France, April 2003
4. Impact of organic matter on redox kinetics: the case of Ce
M. Davranche, G. Gruau, M. Le Coz-Bouhnik
3rd European Meeting on Environmental chemistry, Genève, Suisse, Décembre 2002
3. Influence of slightly reducing condition on Lead and Cadmium mobility from a polluted soil
M.A.M. Kedziorek, A.C.M. Bourg, M. Davranche
International Conference on Groundwater Research, Copenhagen, Danemark, Juin 2000
2. Surface complexation model for desorption of heavy metals on simple and natural solids under reductive conditions
M. Davranche, J-C. Bollinger
9th International Symposium on Solubility Phenomena, Hammamet, Tunisie, Juillet 2000
1. Evaluation of the risk of remobilization of heavy metals from polluted solids under reductive conditions
M. Davranche, A. Bourg
25th International IUPAC Conference on Solution Chemistry, Vichy août 1997

Nationales

6. Relations entre les flux d'eau souterraine et les processus biogéochimiques au sein d'une tourbière,
C. Auterives, L. Aquilina, M. Davranche, F. Tortrat, V. Paquereau, A. J. Francez, and P. Marmonier
Journée de l'Ecologie Fonctionnelle, Rennes, France, Mars 2004
5. Impact of organic complexation on Cerium oxidation and REE adsorption onto Fe and Mn oxides: experimental evidence
O. Pourret, M. Davranche, G. Gruau.

Réunion des Sciences de la Terre. septembre 2004, Strasbourg, France

4. Experimentally controlled organic matter and REE release across the soil-water boundary

M. Grybos, G. Gruau, M. Davranche

Réunion des Sciences de la Terre. Strasbourg, France, Septembre, 2004

3. Sites pollués: Aspect juridique et aspect géochimique

Conférence réalisée en Collaboration avec Sylvie Durousseau, CRIDEAU, Limoges (87)

S. Durousseau, M. Davranche

Pollutec 2000, Lyon (France), Octobre 2000

2. Remobilisation de la charge en métaux lourds de solides pollués : influence de la structure et des interactions métal/solide

M. Davranche, J-C. Bollinger

'Energie, Environnement : rôle de la Chimie' de la Société Française de Chimie, Orléans, janvier 2000.

1. Etude des solides de la friche industrielle de Mortagne du Nord, influence des conditions réductrices

M. Davranche

SRAE, BRGM, INRA, Lille, Janvier 1999

Communications par affichage

Internationales

11. An innovative tool for in situ monitoring of Fe and associated trace metal mobilization in soils

M. Fakihi, M. Davranche, A. Dia, X. Chatellier, G. Gruau

17th Annual Goldschmidt Conference, Cologne, Allemagne, Geochimica Cosmochimica Acta 71, A265-A265, Août 2007.

10. Competition between organic matter and solid surface for cation sorption: Ce and rare earth elements as proxy.

M. Davranche, O. Pourret, G. Gruau et A. Dia

AGU Fall Meeting, San Francisco (USA) 11-15 Décembre 2006

9. Modelling of rare earth element complexation with humic acid

O. Pourret, G. Gruau, M. Davranche et A. Dia

AGU Fall Meeting, San Francisco (USA) 11-15 Décembre 2006

8. Organic speciation of rare earth elements in natural waters: Comparing speciation models and ultrafiltration experiments

O. Pourret, G. Gruau, M. Davranche, A. Dia.

15th Annual Goldschmidt Conference, Moscow, USA. Geochimica Cosmochimica Acta, 69, 10, supplement 1, 188, 2005

7. Mechanisms of organic matter and rare earth element release in soils: Experimental evidence

M. Grybos, G. Gruau, M. Davranche

15th Annual Goldschmidt Conference, Moscow, USA. Geochimica Cosmochimica Acta, 69, 10, supplement 1, 187, 2005

6. Impact of organic complexation on Ce(III) oxidation and REE adsorption onto Mn and Fe oxides

G. Gruau, M. Davranche, O. Pourret, A. Dia

13th Annual Goldschmidt Conference, Copenhagen, Danemark, Mai 2004

5. Relation between biogeochemistry and groundwater flow in peat formation

C. Auterives, L. Aquilina, M. Davranche, F. Tortrat, V. Paquereau, A. J.

Francez, P. Marmonier

European Geosciences Union (EGU), Nice, France, Avril 2004

4. How does organic matter set limit onto the use of Ce anomaly as a reliable proxy of redox condition in shallow groundwater?

A. Dia, G. Gruau, M. Davranche, M. Le Coz-Bouhnik, O. Henin, P. Petitjean.
1st Joint Assembly EGS-AGU-EUG meeting, Nice, Avril 2003

3. Inhibition of Ce oxidation by organic matter : Experimental evidence

M. Davranche, G. Gruau, A. Dia, M. Le Coz-Bouhnik.

1st Joint Assembly EGS-AGU-EUG meeting, Nice, Avril 2003

2. Remobilization of heavy metals from $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\alpha\text{Fe-OOH}$ under mildly reductive conditions : role of the structure and link to the surface

M. Davranche, A. Bourg

16^{ème} Congrès mondial des Sciences du Sol, Montpellier, Août 1998

1. Weak acidic surface properties of natural solids

M. Kedziorek, M. Roucaché, F. Bordas, S. Delage, M. Davranche, A. Morange, A. Bourg

25th International IUPAC Conference on Solution Chemistry', Vichy, Août 1997

Nationales

6. De la difficulté de contraindre le rôle des colloïdes organiques sur la distribution des éléments traces dans les eaux.

A. Dia, Pourret O., Gruau G., Davranche M., Henin O.

Les matières organiques en France : Etat de l'art et prospective", Carqueiranne, France, Janvier 2006.

5. Evolution de solides industriels en fonction du temps : Expériences d'altération

M. Davranche, J-C. Bollinger

1st rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués : Bilan et perspectives, Paris, Décembre 2002

4. Etude Expérimentale du Rôle des Conditions Redox sur la Dynamique du Carbone et la Mobilité des Eléments Traces Métalliques dans les Sols Hydromorphes

K Mozol, G. Gruau, M. Davranche, A. Dia, P. Petitjean, M. Le Coz-Bouhnik, O. Hénin.

Forum Qualité des Sols, Paris, Mai 2002

3. Modélisation mathématique de la charge en métaux lourds d'un sol pollué en milieu réducteur

M. Davranche, J-C Bollinger

Forum Qualité des Sols, Paris, Mai 2002

2. Remobilisation de la charge en métaux lourds en fonction des conditions réductrices : méthode d'analyse de risque.

M. Davranche, J-C. Bollinger

Pollutec 1999, Paris, Octobre 1999

1. Evaluation du risque de remobilisation de métaux lourds d'un sol pollué en présence de conditions faiblement réductrices

M. Davranche, A. Bourg

Congrès de la Société Française de Chimie, Bordeaux, Septembre 1997

Rapport

Programme 'Friches Industrielles' sous traitance INRA/ME-DGAD/SRAE. (1997-1999)

Contrat code INRA : A 305

Evaluation du potentiel de remobilisation de la charge en métaux lourds de solides pollués provenant d'une friche industrielle en fonction des conditions oxydo-réductrices naturelles ou provoquées

M. Davranche, J-C. Bollinger, 1999

Responsabilités administratives et de recherches

Responsabilités administrative

Membre titulaire et assesseur de la commission de spécialiste des sections CNU 35-36, Géosciences Rennes, depuis 2002

Trésorière de l'association des anciens étudiants de la Filière Eau de l'Université de Limoges, AQUATECH (1999-2001)

Expertise

Expert PEDR (Prime d'encadrement doctoral), 2006

Expertise de projet NSF

Expertise régulière d'articles scientifiques : Journal of Colloid and Interface Science, Applied Geochemistry, Environmental Science and Technology

Enseignement

Responsabilités en enseignement

Responsable du Master 1 BES, Bassin-versant Eau Sol, depuis Septembre 2006

Responsable de divers modules d'enseignement depuis Septembre 2004 :

Module	Année	Formation
Eau, Sol, Erosion	L3	STU : Sciences de la Terre et de l'Univers
Fonctionnement et hydrochimie des sols	M1	GIBV : Gestion Intégrée des Bassins versants BES : Bassin versant, Eau, Sol
Biopédologie et matière organique des sols	M2	BES
Géochimie des solutions de sols	M2	BES
Pollution-remédiation	M2 pro	GIBV

2007-2008 : création d'un module numérique de Master 2 'Compréhension et modélisation des impacts des composants biologiques et minéraux sur la solution du sol' dans la cadre du campus numérique dédié à l'environnement et à l'aménagement du territoire : ENVAM (en collaboration avec Guénola Peres et Anne Jaffrezic).

Enseignements

Activités pédagogiques avant ma prise de fonction à Rennes

1996-2000 Cours, TD, TP, Faculté des Sciences de Limoges (87), 129 h
Maîtrise de Chimie ACQE : Chimie analytique, Processus à l'interface solide/liquide, Traitement des eaux et des déchets

1999-2000 Cours et TD, CNAM, Limoges (87), 14 h
Chimie analytique

Activités pédagogiques depuis ma prise de fonction en 2001 à Rennes

Volumes horaires :

2001-2002 178 h eq TD

2002-2003 158 h eq TD

2003-2004 89,50 h eq TD (congés maternité)

2004-2005 187,83 h eq TD

2005-2006 199,67 h eq TD

2006-2007 160,33 h eq TD (congé maternité)

Chaque année, 30 à 40 h eq TD de ma charge d'enseignement ont été gérées par des intervenants CNRS afin d'alléger mon service.

Diplômes et Enseignements :

Diplôme	Module	Enseignements réalisés
Avant la mise en place du LMD (2001-2004)		
Licence STU : Sciences de la Terre et de l'Univers	Géochimie Générale	Cours, TD Géochimie de surface, chimie des eaux, spéciation
	Anglais scientifique	Cours, TD
Maitrise STU : Sciences de la Terre et de l'Univers	Hydrologie Chimique	Cours, TD Processus aux interfaces
	Terrain tectonique	Terrain
BOPE : Biologie des Populations et des Organismes	Sciences de l'Environnement	Cours, TD, TP, Terrain Mécanismes d'acquisition de la chimie de l'eau Pédologie générale Cartographie
DEA Géosciences	Dynamique des sols, Altération	Cours Pédologie Géochimie des solutions de sol
Depuis la mise en place du LMD (2004 à aujourd'hui)		
L3 ST : Sciences de la Terre	Terrain environnemental	TD, TP, Terrain Apprentissage aux mesures physico-chimiques de Terrain TP chimie des eaux naturelles: Dosage des éléments majeurs dans les eaux continentales
	Eau, Sol, Erosion	Cours, TD, Terrain Chimie des eaux naturelles, spéciation Pédologie
M1 BES : Bassin-versants, Eau, Sol GIBV : Gestion Intégrée des Bassins-Versants	Fonctionnement et hydrochimie des sols	Cours, TD, Terrain Pédologie Géochimie des solutions de sols Processus aux interfaces solide/solutions Complexe absorbants des sols
BES et STU : Sciences de la Terre et de l'Univers	Cycles hydrobiogéochimiques	Cours, Terrain Cycles de l'azote, du soufre et du phosphore Visite de station d'épuration, de carrière, de tourbière.
GIBV	IPE : de l'individu à la population	TD, Terrain Initiation aux géosciences (Géologie, Hydrologie, Pédologie)

	Stage	Tutorat et correspondant de stages
M2 BES	Biopédologie et matière organique des sols	Cours, TD La matière organique des sols : formation et composition Les substances humiques : Impact sur la solution du sol
	Géochimie des solutions de sols	Cours, TD Rappel de chimie des solutions Processus d'adsorption : adsorption classiques, complexation de surface Modélisation : Modèle de double couche, capacitance et triple couche
M2 pro GIBV	Pollution-Remédiation	Cours, TD Notion de pollution Dépollution des sols et des nappes Gestion de sites pollués
	Projets tutorés	Jury de projet
Préparation au concours CAPES-Agrégation		
	Leçon	Pédologie

Activités pédagogiques dans un autre établissement

2002-2003 Cours (3H), ENSAR : Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes
Elèves ingénieurs 3^{ème} année
Les métaux lourds dans le milieu naturel

Activités annexes

1994-1996 Tuteur à la faculté des Sciences de Limoges (87)

Formation professionnelle

1999 Formation aux techniques polarographiques, niveau technicien supérieur
Polarographe : Metrohms
Entreprise : Union Minière de Douai (59)
Durée : 2 jours

Bilan des activités de recherche

I. Introduction

Depuis mes travaux de thèse, mes activités de recherche se sont concentrées sur la réactivité des éléments aux interfaces solide-solution. L'un des principaux enjeux de la recherche en Géochimie de surface est de comprendre les mécanismes responsables de la composition des eaux continentales d'un point de vue fondamental et aussi, dans le but plus appliqué de gérer et de protéger les ressources en eau. Parmi ces mécanismes, les processus intervenant à l'interface solide-solution occupent une place prépondérante. En effet, les solides mis en jeu dans ces interfaces (particules ou colloïdes du sol, sédiments ou colloïdes en suspension dans les masses d'eau), présentent de grandes surfaces spécifiques. Ces dernières leur confèrent de fortes propriétés de complexation et de piégeage des éléments (métaux, éléments traces ...). Ils représentent plus de tri-million de kilomètres carrés repartis dans les sédiments, les sols et dispersés dans les eaux. Ces solides regroupent à la fois des matériaux minéraux (oxyhydroxydes de Fe et Mn, argiles...), organiques (substances humiques...) et biologiques (algues, bactéries) liés ou non entre eux. La sorption, la coprécipitation et la précipitation de surfaces sont les trois grands processus aux interfaces mettant en jeu ces solides. Ils contrôlent donc en partie la mobilité et les concentrations en solution des métaux ou des éléments traces dans les eaux et les sols. Cependant, ces processus sont eux-mêmes sous la dépendance des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, Eh, T...) ainsi que de la nature du solide et des interactions entre solides eux-mêmes. Mes activités de recherches se sont donc focalisées sur l'évaluation de l'influence respective de ces trois facteurs sur la réactivité des éléments aux interfaces. Afin d'aborder cette thématique, j'ai tout d'abord utilisé une démarche couplée faisant intervenir l'expérimentation en laboratoire et la modélisation pour répondre aux questions soulevées par des observations de terrain. Depuis mon arrivée au sein de Géosciences Rennes, un volet expérimentation développé sur le terrain est venu en complément. Cette démarche couplée a permis non seulement, de révéler des outils extrêmement intéressants quant à la compréhension des processus aux interfaces mais aussi, de valider les données fournies par la modélisation.

Afin de mieux appréhender les mécanismes intervenant à l'interface solide-liquide et d'évaluer leur impact sur la mobilité des éléments (métaux et traces) et la qualité chimique des eaux, mes travaux de recherche se sont déroulés de la façon suivante. Je me suis tout

d'abord intéressée au rôle des variations des conditions d'oxydoréduction sur la mobilisation de la charge en métaux de solides minéraux (oxyhydroxydes de Fe et Mn naturels et synthétiques et scories d'industrie métallurgique - Thèse de M. Davranche). J'ai poursuivi mes travaux sur le cycle du fer en fonction des variations d'oxydoréduction dans les sols. Ces recherches ont été menées afin d'identifier l'impact de la dissolution de ces oxydes et/ou de leurs changements minéralogiques sur la mobilisation des éléments associés (Thèse de M. Fakih). Ensuite, les travaux de terrain menés à Rennes avant mon arrivée ayant clairement montré que les variations de potentiel redox, de teneurs en fer, en matière organique et d'éléments traces dans des solutions de sol de zones humides évoluaient de façon concomitante, je me suis intéressée aux processus de libération de la matière organique dans les eaux, en fonction des conditions redox et de leurs rôles sur la mobilité des éléments traces. Pour cela, deux études ont été réalisées, l'une portant sur le rôle des conditions d'oxydoréduction sur la dynamique de la matière organique et la mobilité des éléments traces (Thèse de M. Grybos), l'autre portant sur l'impact de la complexation organique sur le comportement des REE en solution (Thèse O. Pourret).

Ce mémoire de candidature à l'habilitation à diriger les recherches est une synthèse de ces quatre études, des principaux résultats en découlant et des avancées qu'elles ont permis dans la compréhension des processus intervenant à l'interface solide-liquide.

II. Remobilisation de la charge en métaux de solides minéraux : Impact de la réduction (Thèse de M. Davranche, Programme Frichindus)

Dans le milieu naturel, diverses situations, quelles soient anthropiques ou naturelles, peuvent induire des conditions faiblement à moyennement réductrices (Bourg et Loch, 1996) : battement de nappes, hydromorphie, irrigation, apport de matière organique..... Celles-ci sont susceptibles de provoquer des processus de dissolution réductrice de certaines phases solides présentes dans les sols, les sédiments ou distribuées dans les eaux continentales (Hering et Stumm, 1990; Stumm et Sulzberger, 1992). Les éléments associés à ces solides ont alors la possibilité d'être libérés de façon concomitante dans la solution. Les réactions de réduction n'interviennent pas directement en affectant le degré d'oxydation des éléments liés au solide, mais indirectement au niveau du solide porteur lui-même en induisant sa dissolution. Ce processus de dissolution réductrice met donc en jeu des solides spécifiques : les oxyhydroxydes de Fe et Mn dont l'atome central a la capacité de changer de degré d'oxydation ($\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$). Les oxyhydroxydes de Fe et Mn, ubiquistes dans

le milieu naturel, présentent de grande capacité d'adsorption de métaux ou élément traces (Förstner et Wittmann, 1979 ; Dzombak et Morel, 1990) et ont la capacité de piéger dans leur structure d'autres éléments par coprecipitation (e.g. goethite substituée en Al) (Trolard et Tardy, 1987). La dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et Mn a donc le double effet de solubiliser les éléments adsorbés en surface, mais aussi ceux piégés dans la structure des solides et ce proportionnellement à leur taux de dissolution.

De nombreuses études (Tableau 1) ont été menées depuis plusieurs années afin de comprendre et quantifier non seulement le processus de dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et Mn, mais aussi son impact sur la mobilité des éléments associés. Les conditions réductrices ont été induites par voie chimique à l'aide de réducteurs et, par voie biologique, par croissance de bactéries ferro-réductrices autochtones ou indigènes sous bullage d'azote. Les solides concernés par ces études sont de natures diverses ; il s'agit à la fois d'oxyhydroxydes de Fe synthétiques, naturels ou d'échantillons de sol ou sédiments. Le tableau 1 liste les types de réduction induits et les agents réducteurs, la nature des solides utilisés et les éléments associés.

La dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et Mn est dépendante des conditions du milieu et notamment des paramètres physico-chimiques. Ainsi, Lakind et Stone (1989) et Mulvaney et al. (1988) ont expliqué que la dépendance de la dissolution réductrice vis-à-vis du pH était due à la réadsorption du Fe^{2+} sur les sites de surface du solide. Cette réadsorption limite alors la dissolution de la matrice. Deng (1997) a montré que ce phénomène, dans le cas d'une réduction chimique par un réducteur, était dû au contrôle de la capacité d'adsorption du réducteur à la surface du solide par le pH. De plus, les oxydes, qu'ils soient amorphes, nano- ou microcristallins, sont tous susceptibles d'être réduits. Cependant, le taux de réduction dépend très fortement de leur structure et des propriétés physiques et chimiques de leur surface (surface spécifique, nombre de sites de surface disponibles ...) (Roden et Zachara, 1996 ; Zachara et al., 1998 ; Roden 2003). Enfin, certains oxydes ont la capacité de piéger dans leur structure des éléments (substitution isomorphique), qui modifient leur stabilité. Ainsi, Trolard et Tardy (1987) ont montré que le piégeage d'éléments dans une goethite stabilisait sa structure et donc augmentait sa limite de solubilité.

Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à a) l'influence de la nature de l'oxyhydroxyde (forme cristallisée ou amorphe), b) au lien oxyde-métal et c) à la nature de l'agent réducteur (chimique ou biologique) sur le processus de dissolution réductrice et la mobilisation des éléments associés.

Tableau 1 : Principaux travaux relatifs à l'influence de la dissolution réductrice chimique ou biologique d'oxyhydroxydes de Fe synthétiques ou naturels sur la mobilité des éléments associés.

Type de réduction	Réducteur	Nature du solide	Eléments associés	Références
Biologique	Bactéries	Goethite synthétique	Cd, Ni, Zn, Pb,	Francis et Dodge, 1990
Biologique	Bactéries autochtones O ₂ /N ₂	Sol de rizière	Cd, Pb, Zn	Chuan et al., 1996
Chimique	Thiosulfate d'ammonium Sulfite d'ammonium	Sédiment marin ferro- manganifère	Co, Ni, Cu	Niinae et al., 1996
Biologique	Bactéries autochtones ajout glucose	Oxyde de fer synthétique	Cd, Cu, Pb, Zn	Martinez et McBride, 1998
Biologique	Bactéries autochtones ajout glucose	Sol agricole pollué	Cd, Pb, Zn	Charlatchka et Cambier, 2000
Chimique	Hydroxylamine Ascorbate de sodium	Ferrihydrite synthétique Goethite synthétique Sol agricole	Cd, Pb, Zn	Davranche et Bollinger, 2000a b
Biologique	Bactéries autochtones O ₂ /N ₂	Sol naturel	La, Ce, Gd, Y	Cao et al., 2001
Biologique	Bactérie indigène : Shewanella putrefaciens ajout lactate	Goethite synthétique	Co, Ni	Zachara et al., 2001
Biologique	Bactéries autochtones inondation	Sols naturels	Cd, Zn, Ni	Kashem et Singh, 2001
Biologique	Bactéries autochtones Ajout glucose	Sol ferralitique	Co, Ni, Cr	Quantin et al., 2001, 2002a-b
Biologique	Bactéries autochtones	Sol naturel	Mn, Cu, Ni, Pb, Zn	Green et al., 2003
Biologique	Bactéries autochtones	Sol hydromorphe	Pb, Zn	Peltier et al., 2003
Biologique	Bactéries autochtones	Sol pollué	Pb, Cu, As	Ma et Dong, 2004
Chimique	Ascorbate de sodium Borohydrure de sodium	Sol pollué	As	Chatain et al., 2005

1. Démarche expérimentale

La démarche suivie dans ce travail est entièrement expérimentale. Des solides simples ont été synthétisés au laboratoire (oxyhydroxydes de Fe et Mn) et dopés, simultanément, en Cd, Pb et Zn, de façon à obtenir des solides coprécipités (piégeage des métaux dans la structure) ou adsorbés (adsorption des métaux en surface des solides). Ensuite, afin d'évaluer l'impact d'autres phases minéralogiques sur les mécanismes de dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et Mn et de libération des éléments associés, les expériences ont été menées sur un sol agricole pollué et sur des solides fortement pollués (scories d'usine métallurgique). Le tableau 2 résume le protocole expérimental utilisé en fonction des objectifs poursuivis. Les expériences ont toutes été conduites à l'équilibre en réacteurs fermés ou réacteur d'incubation. La force ionique a été fixée dans chacune des expériences et le pH stabilisé à l'aide d'ajouts de soude et d'acide nitrique. Chaque expérience de réduction a été comparée à une expérience de référence où seul le processus de désorption (libération des éléments associés par simple variation de pH) se produisait.

Tableau 2 : Protocole expérimental suivi pour évaluer le potentiel de remobilisation de la charge en métaux de solides minéraux en milieu réducteur.

Objectifs	Expériences	Réducteur	Suivi
Rôle de la minéralogie sur la libération des éléments associés en milieu réducteur	Réduction de goethite (structure fortement cristallisée), de ferrihydrite et d'oxyde de Mn (structure amorphe) dopée par coprécipitation et adsorption	Hydroxylamine Ascorbate de sodium	Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Eh
Rôle de la nature du lien métal-oxyde sur la libération des éléments associés en milieu réducteur			
Rôle de la nature du réducteur sur le taux de libération des éléments associés en milieu réducteur			
Influence de la matrice du sol sur la libération de la charge en métaux d'un sol en milieu réducteur	Réduction d'un sol agricole et de deux solides fortement pollués en métaux lourds	Hydroxylamine Ascorbate de sodium	Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Eh
Influence du mode de réduction (biologique ou chimique) sur la libération de la charge en métaux de solides naturels	Réduction d'un sol agricole en réacteur d'incubation	<i>Shewanella putrefaciens</i> (bactérie ferro-réductrice)	Pb, Cd, Zn, Fe, Mn, Eh

2. Mobilisation des métaux par réduction chimique (Davranche et Bollinger, 2000a et b ; Davranche et al., 2003)

En milieu réducteur, la dissolution réductrice induit une libération concomitante de Fe, et d'éléments associés. Les oxyhydroxydes de Fe et Mn, quelle que soit leur structure, sont en partie dissous. Cependant, cette dissolution est plus importante dans le cas de structure amorphe que dans le cas des structures cristallisées, d'autant plus si celles-ci sont substituées (Davranche et al., 2000a). En effet, Trolard et Tardy (1987) ont montré que le piégeage d'éléments traces dans une goethite stabilisait sa structure et donc diminuait sa solubilité.

Si les métaux sont partiellement adsorbés sur la surface, une faible dissolution du solide entraînera leur remobilisation quasi totale dans le milieu. Cependant, un autre mécanisme entre en jeu dans ces phénomènes de solubilisation. Il s'agit de la force d'attraction des surfaces vis-à-vis des cations. En effet, des métaux comme le Pb, présentant de forte affinité pour les surfaces solides (constantes d'adsorption fortes), ont la capacité, une fois libérés, de se réadsorber sur la surface solide non détruite (Dzombak et Morel, 1990). Leur libération dans le milieu aqueux est donc fortement limitée. Par contre, d'autres métaux comme le Cd, présentant une faible affinité pour les surfaces solides (valeurs des constantes d'adsorption faibles), ne se réadsorbent pas et restent en solution (Figure 1) (Davranche et al., 2000a-b). Dans le cas de solides coprécipités, les taux de solubilisation sont inversés, le Pb est plus mobilisé dans la solution que le Cd. En fait, plusieurs auteurs ont montré que le Cd était facilement incorporé dans la structure des oxyhydroxydes de Fe et donc fortement piégé (Ainsworth et al., 1994; Spadini et al., 1994), ce qui n'est pas le cas du Pb. La libération de Cd, dans ces conditions, est donc fonction du taux de dissolution de l'oxyde lui-même. Cependant, il est à noter que ce taux est plus faible que pour un oxyde non substitué, puisque l'oxyde substitué est stabilisé.

Dans les cas de solides hétérogènes (sol agricole), les processus de libération des métaux peuvent être identifiés (Figure 2). Le Cd est fortement remobilisé et le Pb a la possibilité de se réadsorber. Cette réadsorption peut avoir lieu, non seulement sur les oxyhydroxydes de Fe et Mn non dissous, mais aussi sur les phases minéralogiques non détruites en milieu réducteur, comme les argiles (Davranche et al., 2000a).

Dans le cas des scories de friches industrielles, considérées comme des solides totalement atypiques, le stade d'altération des phases minéralogiques, représenté par la présence de phases oxydées ou non, conditionne la libération des métaux. Si les échantillons sont en cours d'altération, les métaux sont très mobiles, et ce quelles que soient les conditions d'oxydoréduction du milieu (oxydant ou réduit). Si l'échantillon est oxydé (ayant déjà subi une

première altération), une partie de sa charge en métaux lourds a déjà été solubilisée. Lors de cette réoxydation, le fer et le manganèse ont pu précipiter sous forme d'oxyhydroxydes piégeant dans leur structure ou adsorbant à leur surface d'autres métaux. Ces solides en milieu réducteur libèrent leur charge en métaux par les processus décrits pour les solides simples et le sol agricole. En fait, même après avoir perdu une première partie de leur charge en métaux par altération des minéraux primaires, les solides sont encore susceptibles de libérer des métaux car les phases néoformées sont instables en milieu réducteur (Davranche et al., 2003).

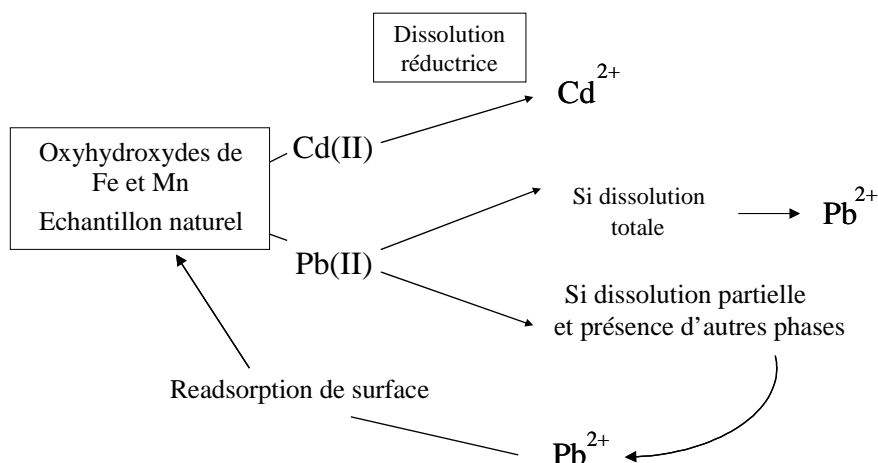


Figure 1 : Schéma conceptuel de la libération de Pb et Cd initialement adsorbés à la surface d'oxyhydroxydes de Fe et Mn (naturels et synthétiques) en milieu réducteur.

3. Modèle de solubilisation de la charge en métaux de solides en milieu réducteur (Davranche et Bollinger, 2001)

Les réactions intervenant à l'interface solide/liquide peuvent être modélisées à l'aide d'un système d'équations de complexation. Cette modélisation permet d'évaluer les concentrations en espèces dissoutes ou liées au solide en fonction des différents composants et équilibres thermodynamiques du système choisi. Ainsi, un modèle physico-chimique permettant de décrire convenablement les résultats expérimentaux obtenus pour la libération du Cd et du Pb, a pu être réalisé dans le cas du sol agricole en milieu réducteur. Ce modèle de *désorption/dissolution* est basé sur les équations thermodynamiques de complexation de surface décrites par Stumm et Morgan (1996) et tient compte du terme électrostatique utilisé dans le modèle de double couche. Il est basé sur deux hypothèses : a) les équations ne sont pas écrites sous forme d'équations d'adsorption mais sous forme d'équations de *désorption* afin de déterminer la concentration en métal libre. b) le processus de dissolution réductrice de la surface solide est introduit dans le système d'équations en tenant compte de l'évolution du nombre de sites réactifs de surface. En effet, la dissolution réductrice induit une modification du nombre de sites de surface des solides. Il est possible de quantifier cette évolution en

déterminant pour chaque valeur du pH, la CEC (Capacité d'Echange Cationique) de l'échantillon traité en milieu réducteur (pour une concentration donnée en réducteur, [hydroxylamine] = 10^{-2} M).

Tableau 3 : Equations et paramètres de la modélisation de la libération du Pb et du Cd en milieu réducteur.

Equations du modèle					
Surface	$\text{SOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{SOH} + \text{H}_\text{s}^+$		$K_{\text{a}2}^{\text{int}} = \frac{[\text{H}^+] \exp(-\Psi_F/RT) \cdot [\text{SOH}]}{[\text{SOH}_2^+]}$		
	$\text{SOH} \rightleftharpoons \text{SO}^- + \text{H}_\text{s}^+$		$K_{\text{a}1}^{\text{int}} = \frac{[\text{H}^+] \exp(-\Psi_F/RT) \cdot [\text{SO}^-]}{[\text{SOH}]}$		
Complexation	$\text{SOH} + \text{Me}_\text{s}^{2+} \rightleftharpoons \text{SOMe}^+ + \text{H}_\text{s}^+$				
			$K_{\text{SOMe}}^{\text{int}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{SOMe}^+]}{[\text{SOH}] [\text{Me}^{2+}] \exp(-\Psi_F/RT)}$		
Sites totaux de surface	$S = \frac{1,4 \text{ pH}^{1,25}}{2,5 + \text{pH}^{1,25}} = [\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + \Sigma [\text{SOMe}^+]$				
Métal libre en solution	$[\text{Me}^{2+}] = \text{Me}_\text{T} / (1 + K_{\text{SOMe}}^{\text{int}} \cdot \exp(\Psi_F/RT) [\text{SOH}] \cdot [\text{H}^+]^{-1} + \Sigma \beta_\text{x}^{\text{OH}} [\text{OH}^-]^\text{x} + \Sigma \beta_\text{y}^{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]^\text{y} + \Sigma \beta_\text{z}^{\text{HCO}_3} [\text{HCO}_3^-]^\text{z})$				
Pb _T	Cd _T	pK _{a2}	pK _{a1}	pK _{SOPb} ^{int}	pK _{SOCd} ^{int}
1.22 10 ⁻³ M	8 10 ⁻⁵ M	5.3	8.7	10.4	9.0

$S = \frac{1,4 \text{ pH}^{1,25}}{2,5 + \text{pH}^{1,25}}$ représente l'équation calculée de l'évolution du nombre de sites de surface en milieu réducteur.

A partir de l'évolution de la CEC du sol agricole en milieu réducteur en fonction du pH, une courbe de régression non linéaire a été calculée à l'aide du programme de calcul Winreg, en utilisant la fonction de régression de Hill (Debord, 1997). L'équation a permis de déterminer une valeur de la CEC, donc des sites totaux en fonction du pH en milieu réducteur. Elle a ensuite été introduite dans le système d'équations de sorption (Tableau 3). Le modèle a été réalisé afin de calculer simultanément le comportement du Cd et du Pb. Un système de 3 équations à 3 inconnues qui varient en fonction du pH a été résolu à l'aide du programme de calcul d'itérations successives Prosolver (version 1.0). Ces trois équations correspondent à l'équation de S (nombre total de sites de surface) et à celle du métal libre Me^{2+} écrite pour le Pb et le Cd (Tableau 3).

Les courbes calculées sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux (observation confirmée par les paramètres statistiques). Le modèle établi reproduit donc convenablement la libération des métaux en milieu réducteur (Figure 2).

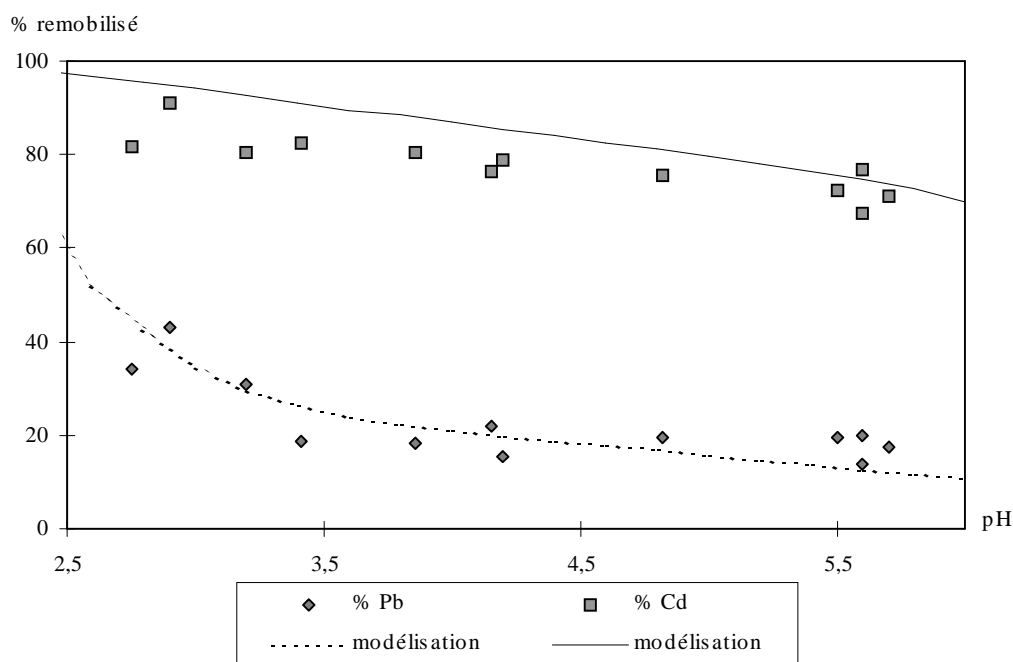


Figure 2 : Comparaison de la libération expérimentale (symbole) et modélisée (ligne) du Pb et du Cd en milieu réducteur ($[\text{hydroxylamine}] = 10^{-2} \text{ M}$)

Comme l'avaient montré d'autres auteurs (e.g., Mouvet et Bourg, 1983, Fu et Allen, 1992, Wang et al., 1997, Wen et Tang, 1998), les calculs de modélisation confirment le fait que les hypothèses du modèle de complexation de surface, écrites au préalable pour des solides simples et notamment des surfaces d'oxydes, puissent parfaitement s'adapter aux solides naturels plus hétérogènes.

Enfin, si l'on considère que la dissolution réductrice intervient au niveau des sites de surface des solides, il est possible de déterminer le taux de libération des cations liés à cette surface en milieu réducteur. L'utilisation d'un modèle électrostatique de désorption de surface basé sur la théorie de la double couche et adapté à une surface naturelle, décrit convenablement la solubilisation des métaux en milieu réducteur (Figure 2) (Davranche et Bollinger, 2001).

4. Mobilité des métaux en présence de bactéries ferro-réductrices

Des expériences de réduction biologique de ferrihydrite et d'un échantillon de sol agricole ont été réalisées en présence d'une souche de bactéries ferro-réductrices, *Shewanella putrefaciens*, afin de modéliser les processus 'naturels' de réduction des surfaces solides.

La réduction biologique de la ferrihydrite induit la solubilisation du Fe(II), révélant la dissolution réductrice du solide. Les concentrations de Cd et Zn libérées dans le milieu sont très faibles, tout juste quelques pourcentages par rapport aux concentrations totales, mais ces

libérations sont concomitantes à la solubilisation du Fe(II). Le Pb n'est pas solubilisé. Cela ne signifie pas qu'une solubilisation ne s'est pas réalisée dans le milieu mais que le Pb a pu se réadsorber sur le solide ou tout simplement, s'adsorber sur les bactéries par un phénomène de biosorption. Dans le cas du sol agricole, les métaux sont libérés très vite, mais leurs concentrations chutent très rapidement. En effet, les conditions dans le réacteur (- 400mV) sont telles que les métaux précipitent sous forme de sulfures. Le soufre provient des sulfates contenus dans le milieu de culture nécessaire à la croissance de la bactérie. De plus, le sol est un échantillon naturel qui contient une grande variété de bactéries 'autochtones', dont des bactéries sulfato-réductrices capables d'utiliser les sulfates et de les transformer en sulfures.

Ces résultats montrent que, si les conditions sont moyennement réductrices, les métaux libérés par un processus de dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et Mn restent en solution et sont donc susceptibles de contaminer le milieu. Cependant, si les conditions sont très réductrices et en présence de bactéries sulfato-réductrices, ces derniers précipitent et sont momentanément immobilisés. Cette immobilisation n'est que momentanée jusqu'au moment de la réoxydation du milieu et des sulfures. De plus, certaines bactéries par un processus de biosorption peuvent avoir des effets antagonistes (solubilisation puis réadsorption) sur la mobilisation des métaux dans l'environnement naturel.

5. Conclusions

L'étude de la variation des conditions d'oxydoréduction en fonction du pH, de la nature du solide et du lien solide/métal a permis de mieux cerner les mécanismes contrôlant la mobilité des métaux dans le milieu naturel lorsque les conditions deviennent réductrices. Elle a ainsi mis en évidence que l'état de cristallisation des solides et les liens reliant l'élément associé aux solides (adsorption et coprécipitation) étaient les facteurs les plus influents sur le taux de solubilisation de ces éléments associés en milieu réducteur (Figure 3). Cependant, cette étude a montré clairement que la réduction biologique (processus de réduction proche du milieu naturel) limitait de façon drastique la solubilisation de ces éléments probablement par biosorption. La précipitation des sulfures peut être également un facteur de limitation de la libération des métaux dans le cas où des sulfures seraient effectivement présents dans la solution (cas dans nos expériences de la réduction biologique où des sulfates ont été utilisés pour le milieu de cultures des bactéries).

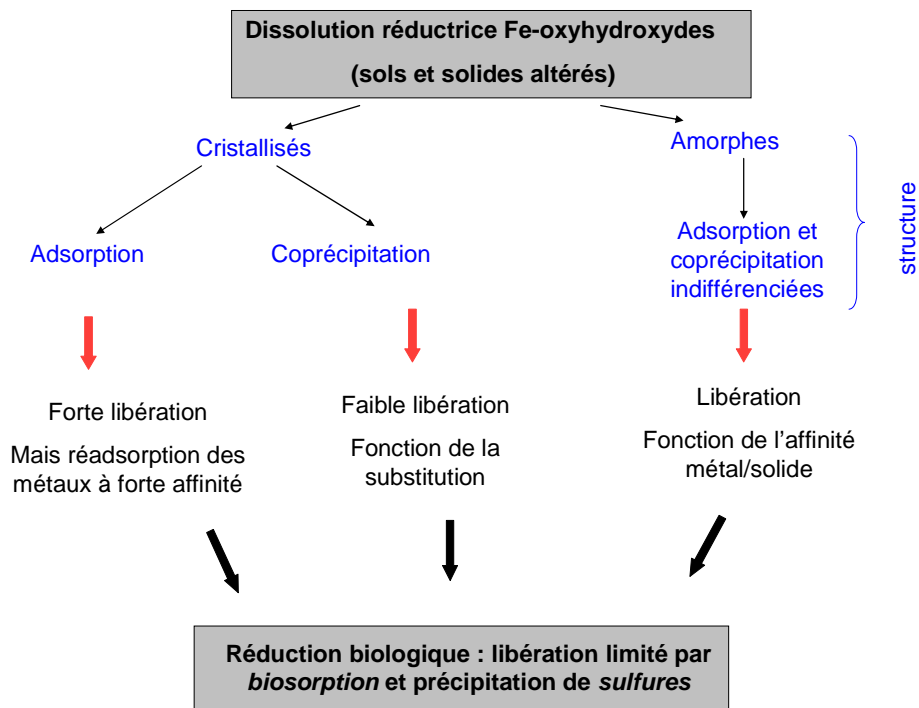


Figure 3 : Récapitulatif des facteurs et des processus de mobilité de métaux lourds induits par la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et Mn.

III. Bioréduction du fer en conditions naturelles (Thèse M. Fakhri, Programme ECCO : Biogéochimie du fer et des éléments traces associés : As, Cd)

Les travaux présentés dans la première partie de ce mémoire ont clairement montré que le processus par lequel était produite la dissolution réductrice (chimique ou biologique) des oxyhydroxydes de Fe influençait les taux de dissolution des oxyhydroxydes et de solubilisation des métaux associés. Ils ont également mis en évidence l'influence non négligeable de la matrice, notamment sur la mobilité des éléments associés dans le cas des solides naturels hétérogènes. C'est donc naturellement que nous nous sommes intéressés dans un deuxième stade à la bioréduction du fer en conditions naturelles.

Depuis ces dernières années, de nombreuses études se sont intéressées à la bioréduction du Fe. Cependant, la plupart de ces travaux ont porté sur des descriptions qualitatives des phénomènes, en particulier sur les mécanismes minéralogiques ou biogéochimiques de destruction ou de formation de minéraux (e.g., Loveley et al., 1987, Roden et Lovley, 1993, Roden et Zachara, 1996, Kukkadapu et al., 2001, Pedersen et al., 2006). Les principaux facteurs influençant le processus de bioréduction sont aujourd'hui mieux connus, et incluent : la nature et la qualité de la biomasse, la nature de l'oxyde (structure minéralogique, surface spécifique), l'influence des sous-produits de réaction (readsorption de Fe(II) à la surface de l'oxyde ou des surfaces bactériennes)...(Roden et

Urrutia, 2002 ; Roden, 2003 ; Bonneville et al., 2004, Chatellier et Fortin, 2004). Cependant, moins d'attention a été accordée à la description quantitative du processus de bioréduction. L'un des principaux enjeux de recherche concernant la bioréduction du Fe est donc de développer des stratégies de quantification de la réduction par voie biologique (par exemple à l'aide de modèles) et des processus géochimiques associés dans les systèmes naturels. L'objectif de la présente étude n'est pas de mettre au point des modèles mais de quantifier le processus *in-situ* de bioréduction d'oxyde de fer, c'est-à-dire directement dans un sol naturel, et également d'identifier et de quantifier les mécanismes tels que la réadsorption, la reprécipitation, la redistribution d'éléments, qui sont associés à ce processus. Si notre objectif n'est pas la modélisation, ce travail fournira, cependant, des données de terrain utiles à la validation des modèles quantitatifs et cinétiques calibrés avec des données de laboratoire (Roden, 2008). En effet, jusqu'à présent, la bioréduction du fer a été étudiée essentiellement en laboratoire à l'aide d'oxydes synthétiques ou naturels (e.g. Lovley et Phillips, 1986 ; Loveley et al., 1987 ; Francis and Dodge, 1990; Roden et Lovley, 1993 ; Roden and Wetzell, 2002 ; Roden et Zachara, 1996 ; Kukkadapu et al., 2001). Si la plupart de ces études ont permis de comprendre et de caractériser les mécanismes de la biodissolution réductrice, elles ont été réalisées dans des conditions très éloignées des systèmes naturels, c'est à dire sans tenir compte de l'influence des différents composants des sols, des flux d'eau au sein des sols, des variations bioclimatiques...L'un des buts de cette étude est donc de développer une technologie capable de quantifier et de caractériser la biodissolution du Fe directement dans un sol.

Cependant, développer une telle technique pose un certain nombre de problèmes liés à des verrous méthodologiques. Par exemple, comment évaluer le taux de dissolution d'oxyhydroxydes de Fe spécifiques, dans la matrice hétérogène d'un sol naturel ? Comment extraire ou isoler un oxyhydroxyde afin d'étudier l'évolution de sa minéralogie au cours d'un processus de réduction ? Comment quantifier la réadsorption éventuelle des éléments associés ? Plusieurs auteurs (Righi et al., 1990, Ranger et al., 1991) ont essayé d'étudier l'évolution de divers solides en conditions naturelles en les plaçant dans des sacs de dialyse eux-mêmes introduit dans un sol naturel. Cette technique permet, une fois l'expérience achevée, d'extraire totalement et sans difficulté les solides du sol. Cependant, la structure même du sac de dialyse empêche les colonisations bactériennes des solides ce qui empêche la mise en place d'une dissolution réductrice par voie biologique. De plus, les particules à l'intérieur du sac ne sont pas en contact direct avec la 'vraie' solution du sol mais avec une solution modifiée par la présence des particules elles-mêmes. Pour éviter et contourner ces

difficultés, nous avons développé en collaboration avec Bernd Nowack (ETH Zurich) une nouvelle technique qui consiste à insérer directement dans la matrice du sol des supports inerts (acrylique) recouverts d'oxyhydroxydes de Fe synthétiques dopés ou non en éléments traces (As, Cd). Cette technique a tout d'abord été appliquée à l'étude *in-situ* des processus de dissolution/précipitation d'oxydes métalliques (oxydes de Pb et de Cu) dans des sols naturels par l'ETH Zurich (Birkefeld et al., 2005). Dans cette étude, nous l'avons modifiée et adaptée pour qu'elle s'applique à la bioréduction du fer en condition naturelle. Cette méthodologie originale offre la possibilité de mettre directement en contact des oxydes de fer, un horizon de sol et sa solution, sans perte de matériel et sans avoir la difficulté, ensuite, de séparer les oxydes de fer du reste de la matrice. De plus, les supports polymères permettent l'installation d'oxydes selon une distribution verticale et horizontale à différentes profondeurs au sein d'un même horizon. Il devient alors possible d'évaluer l'influence de l'organisation spatiale du sol sur la biodissolution notamment en localisant les fronts redox au sein des profils.

Cette technique nous permettra alors d'aborder des questions plus spécifiques comme :

- *Le rôle de la cristallographie sur la cinétique et le taux de réduction en conditions naturelle des oxyhydroxydes de fer.*

- *La nature des produits secondaires de la réduction et leur impact sur la mobilité des éléments associés.* A l'équilibre, les principaux minéraux observés en conditions réductrices sont la magnétite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), la vivianite ($\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), la sidérite (FeCO_3) et les rouilles vertes ($[\text{Fe}_{6-x}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_{12}]^{x+}[\text{A}^{2-}]_{x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$) (Lovley et al., 1987; Roden et Lovley, 1993; Mortimer et Coleman, 1997; Fredrickson et al., 1998; Cooper et al., 2000; Zachara et al., 2001). Or, le taux de réduction des oxydes est plus important si le produit résiduel est constitué de sidérite et/ou de vivianite. En effet, la magnétite est un minéral inutilisable par les microorganismes, celui-ci imposant un potentiel redox défavorable aux réactions de réduction (Fredrickson et al., 1998). De plus, Benner et al. (2002) et Hansel et al. (2003) ont montré à l'aide d'expériences réalisées en dynamique que les flux d'eau et le transport des produits de réaction avaient également un impact sur la dissolution réductrice et la nature des phases solides secondaires.

- *L'effet de la présence d'ions substitués sur les taux de dissolutions des oxydes de Fe.* Des études de bioréduction d'oxydes de fer substitués en Al, Co et Ni (Zachara et al., 2001; Kukkadapu et al., 2001; Dominik et al., 2002) ont révélé l'influence de certaines impuretés sur le taux de bioréduction des oxydes, ces effets restant

cependant mal compris. De plus, lors de la bioréduction, une partie de ces impuretés est libérée dans la solution, tandis que l'autre partie a la possibilité de se réadsorber sur le résidu de réduction ou d'être incorporée dans les phases néoformées (Fredrickson et al., 1998 ; Zachara et al., 2001), ce qui conditionne évidemment leur mobilité dans les sols.

1. Méthodologie et démarche expérimentale (Fakih et al., 2008a soumis)

Ce travail de recherche repose donc sur un certain nombre de développements méthodologiques. Il a fallu tout d'abord adapter le système de supports inertes (Birkefield et al., 2005) à la fixation des oxyhydroxydes de Fe. Ensuite, les plaquettes ont été testées en laboratoire avant d'être installées *in-situ* dans les sols d'une zone humide. Pour la phase de test en laboratoire, nous avons dû développer un système expérimental de colonne de sol anaérobie. En effet, dans un système de réacteur fermé classique sous agitation, les supports subissaient une forte abrasion mécanique, qui biaisait complètement les analyses quantitatives de la dissolution des oxyhydroxydes.

a. Supports inertes recouverts d'oxydes de Fe

Les supports sont constitués de plaquettes acryliques de 2cm x 2cm et de 2mm d'épaisseur sur lesquelles sont 'fixés' des oxyhydroxydes de Fe de structures cristallographiques différentes (Figure 4) : la ferrihydrite (amorphe) et la lépidocrocite (moyennement cristallisée). Ces oxyhydroxydes sont purs ou dopés en As(V).

Afin de piéger les oxyhydroxydes à la surface de la plaquette acrylique, de fines stries de profondeur et de largeur régulières sont effectuées à l'aide d'une fine fraise. Les plaquettes sont ensuite introduites dans une suspension fraîchement préparée de l'oxyhydroxyde souhaité, puis centrifugées ensemble, pour une meilleure fixation, et séchées (Figures 4 et 5). L'excès d'oxyde, en surface des supports, est éliminé par brossage. Afin de vérifier la stabilité de la fixation des oxyhydroxydes à la surface des supports, des tests d'abrasion ont été effectués pour chaque type d'oxyde. Les supports, ainsi préparés, ont été introduits dans un mélange humide de sable (Sable de Fontainebleau, VWR) et de billes de verre. Le mélange sable-billes de verre a été préalablement lavé à l'acide nitrique supra pur (6N) afin d'éliminer toutes les impuretés. Après 10 jours de contact avec le mélange humidifié, les supports ont été extraits et le mélange (sable/billes de verres), lavé plusieurs fois à l'aide d'un volume connu d'acide nitrique 0.7 N. Les analyses ICP-MS de cette solution de lavage n'ont révélé aucune

concentration significative de Fe ($< \text{limite de détection, } 20 \text{ ng.g}^{-1}$). La perte de Fe par abrasion est donc inférieure à 0,08%, ce qui prouve la résistance des supports à l'abrasion mécanique.

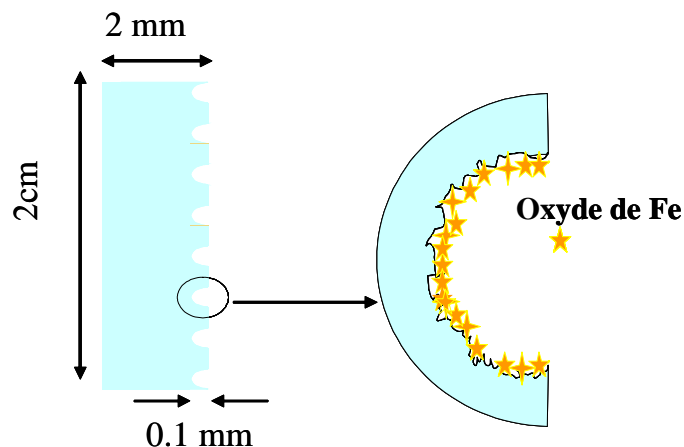


Figure 4 : Coupe schématique d'un support acrylique et d'une strie incrustée d'oxyde de fer

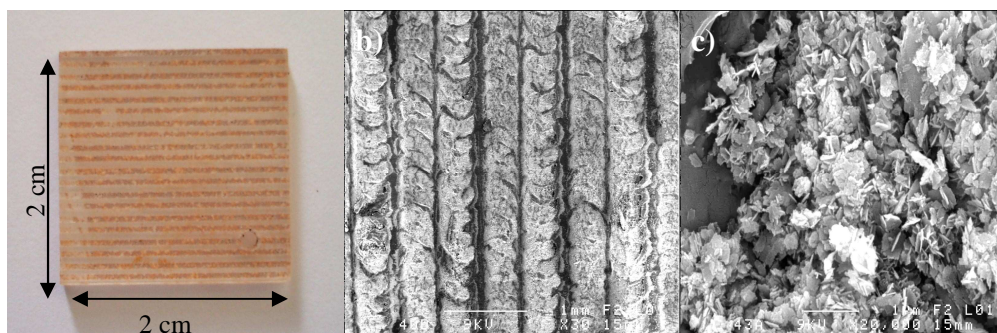


Figure 5 : Support recouvert de lépidocrocite pure, a) stries incrustées d'oxydes, b) photographie au microscope électronique à balayage (MEB) de stries incrustées de lépidocrocite, c) écaillés de lépidocrocite dans les stries du support.

Une partie des supports ainsi préparés a ensuite été analysée par FRX (Fluorescence des Rayons-X) afin de connaître les concentrations initiales en Fe, As ou Cd sur chaque support. Les analyses ont été réalisées à l'ETH-Zurich.

b. Colonnes de sol anaérobies

Afin d'éviter d'éventuels problèmes dus à l'abrasion des supports dans un réacteur fermé sous agitation, nous avons développé un système de colonne de sol anaérobie. Le système de colonne devait répondre à deux impératifs : l'anaérobie, afin de promouvoir la dissolution des oxyhydroxydes de Fe par les bactéries autochtones de l'échantillon de sol naturel, et un volume de sol suffisant, pour que toute la surface des supports soit en contact avec la matrice et la solution de sol. Il est à noter que le système développé n'est pas un système en dynamique, la solution circulant à travers le sol mais en système fermé. Le principe est le suivant : un échantillon de sol est placé à l'intérieur d'une colonne en polypropylène, entre deux plaques de téflon perforées maintenant un tissu nylon (pores $20 \mu\text{m}$). A travers ce

volume de sol circule en flux inverse, grâce à une pompe péristaltique, un volume connu de solution anaérobie. Cette solution après avoir circulé à travers le sol est recueillie dans un flacon. Puis elle est à nouveau pompée et entame un second cycle de circulation et ainsi de suite (Figure 6). Afin de créer et maintenir l'anaérobie, les colonnes sont placées dans une chambre anaérobie (Jacomex).

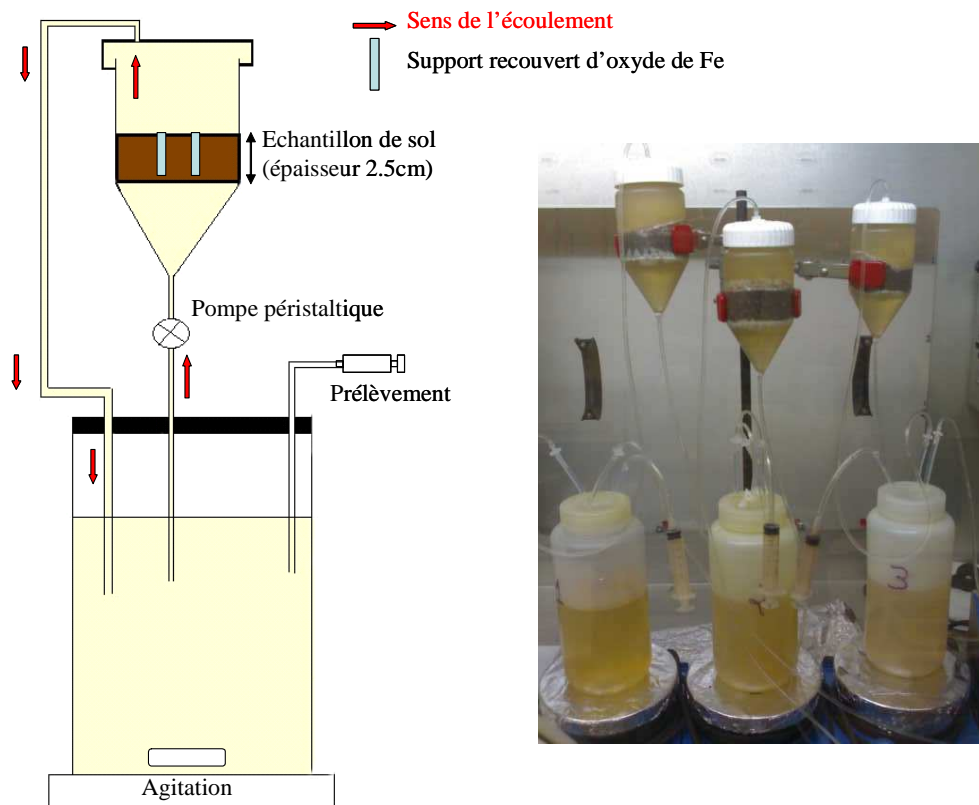


Figure 6 : Représentation schématique et photographies de colonnes de sol anaérobie dans lesquelles ont été installés les supports recouverts d'oxyhydroxydes de Fe.

c. Expérimentation *in situ* : étude de terrain

L'intérêt de la technique des supports repose sur leur utilisation *in-situ*, c'est-à-dire directement dans le milieu naturel. Les supports ont la possibilité d'être insérés directement dans le sol au sein des différents horizons. Pour cette étude de terrain, nous disposons d'une zone atelier labellisée dans le cadre de l'ORE AgrHys, le bassin versant de Kervidy-Naizin (Morbihan, France) (Figure 7). Ce site bénéficie d'une très bonne connaissance de la géométrie et de la distribution spatiale des horizons pédologiques ainsi que d'un suivi de la variation dans le temps et dans l'espace de la composition chimique des eaux du sol (anions et cations majeurs, métaux dont Fe suivis depuis 1999) (Figure 8).

Sous-Bassin-Versant de Kervidy-Coët-Dan

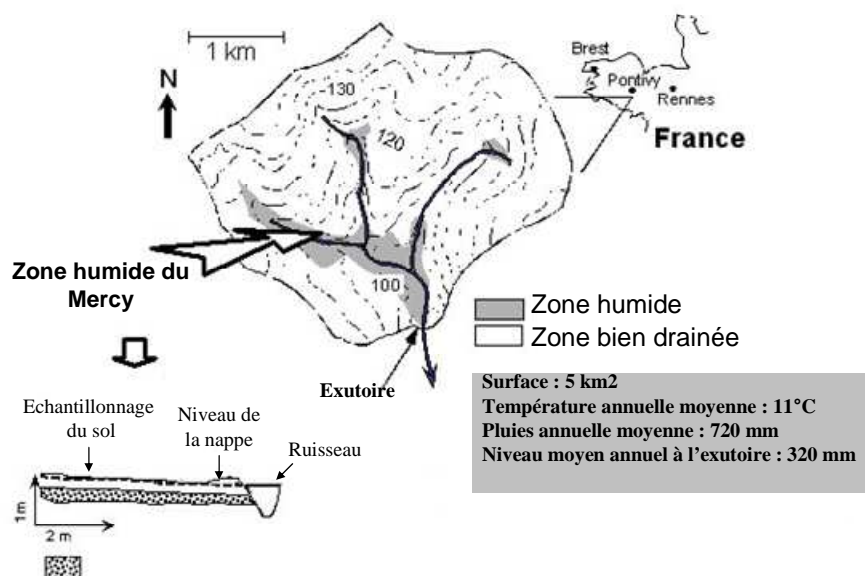


Figure 7 : Localisation géographique du bassin-versant de Kervidy-Naizin et de la zone humide du Mercy, zone de prélèvement des échantillons de sols.

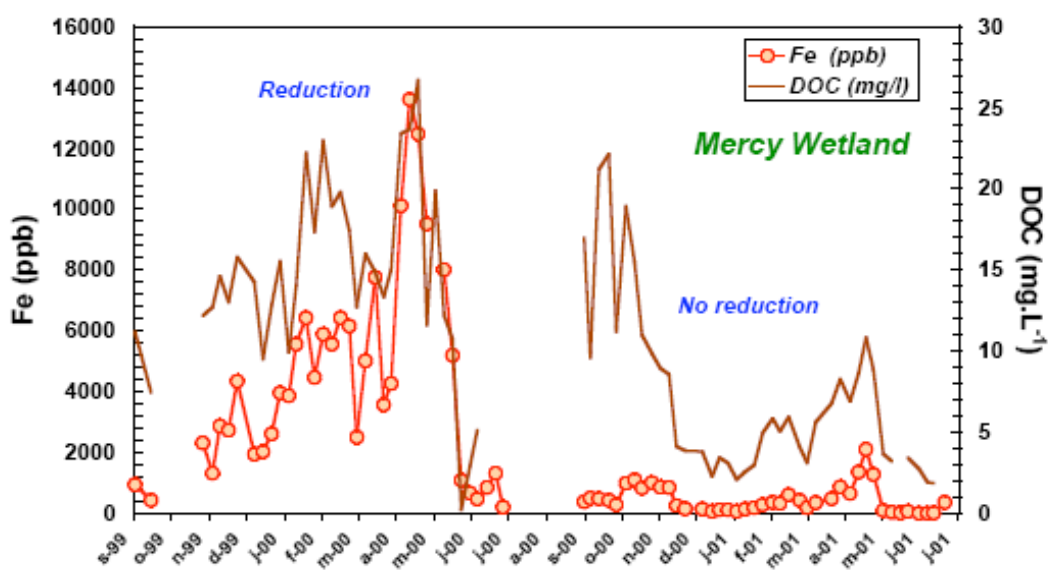


Figure 8. Série temporelle (septembre 1999 au juillet 2001) de la teneur en COD et Fe dans l'eau des sols hydromorphes du bassin versant de Kervidy-Naizin. Ce diagramme montre un épisode de réduction du fer au printemps 2000 (partie gauche) suivi d'une réoxydation en juin (partie droite).

Le bassin versant de Kervidy-Naizin est particulièrement bien adapté à l'étude *in situ* des processus de bioréduction du fer. En effet, des cycles redox impliquant le fer ont été mis en évidence dans les sols de zones humides de fond de vallée de ce bassin, avec le développement d'épisodes de réduction du fer en fin d'hiver et au printemps, suivis de phases d'oxydation en été, suite à l'abaissement de la nappe (Figure 8).

Les supports ont donc été insérés directement dans les différents horizons de sols hydromorphes en début de période de hautes eaux (Figure 7). Après ‘incubation’ *in situ*, les supports ont été extraits sous flux d’azote, stockés dans des containers étanches puis analysés minéralogiquement et chimiquement (cf. paragraphe suivant). Les analyses effectuées sur des supports laissés plus ou moins longtemps dans un même horizon ont ainsi permis d’estimer les cinétiques de biodissolution des oxydes de fer en milieu naturel et l’impact des modifications minéralogiques sur la dissolution et la redistribution des éléments associés. Afin de suivre l’évolution de la chimie de l’eau au sein même de chaque horizon, des systèmes de prélèvement d’eau sous azote de type ‘pièges à eau’ ont été installés dans les mêmes horizons que ceux des supports (Bourrié et al. 1999) (Figure 9). L’eau pénètre dans chaque flacon à travers des perforations effectuées dans leurs parois. Ce système est particulièrement bien adapté aux sols hydromorphes de zones humides qui, en périodes de hautes eaux, sont saturés en eau et réduits. Le prélèvement de chaque échantillon d’eau se fait sous flux d’azote afin d’éviter toute réoxydation des éléments et notamment du Fe(II).

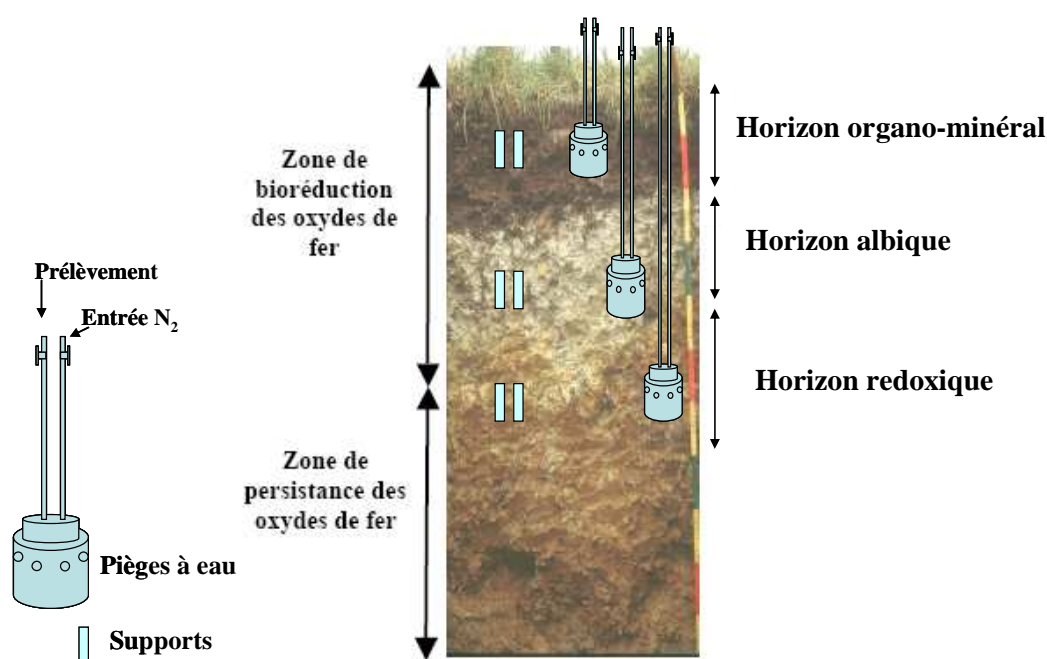


Figure 9. Profil vertical d'un sol hydromorphe du bassin de Kervidy-Naizin montrant la variabilité des états redox du fer avec la profondeur. La localisation des supports recouverts d'oxyhydroxydes de Fe et des pièges à eau est indiquée par les barres bleues.

d. Démarche expérimentale globale

La démarche expérimentale globale repose donc sur deux étapes, une étude de laboratoire et une étude de terrain. L'étude de laboratoire a pour but non seulement de tester, dans un sol naturel, la technique des supports mais également, d'estimer le taux de biodissolution du Fe

ainsi que la redistribution des éléments associés en fonction de la nature des éventuels solides néoformés, et ce, dans des conditions bien contraintes et contrôlées. L'étude de terrain a pour but, elle, d'appréhender la biodissolution, la néoformation et la redistribution des éléments associés dans le temps, en fonction de la variabilité spatiale et de l'évolution naturelle des conditions bio-physico-chimiques du milieu. Le tableau 4 résume les objectifs et le type d'expérimentation mise en place ainsi que les analyses chimiques (solution du sol) et minéralogiques réalisées ou en voie de réalisation.

Tableau 4 : Protocole expérimental dans le cadre de l'étude de la bioréduction du Fe en conditions naturelles

Objectifs	Expériences		Type de support	Suivi	Analyses minéralogiques
	Laboratoire	Terrain			
Quantification de la bio dissolution des oxyhydroxydes de Fe dans le temps et en fonction du milieu (horizons de sol) et de leur nature minéralogique	Colonne anaérobie d'échantillons de sol	Installation et prélèvement dans le temps des supports installés dans les différents horizons du sol hydromorphe de la ZH de Naizin-	Ferrihydrite, Lepidrocrocite, Goethites pures et dopées en As et Cd	Fe(II), Fe _T , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , As, Cd	FRX ^a initiale et finale
Identification de l'évolution minéralogique des oxyhydroxydes en fonction de leur nature minéralogique initiale	correspondant aux différents horizons du sol hydromorphe de la ZH de Naizin-	hydromorphe de la ZH de Naizin-Kervidy			MEB ^b DRX MET
Redistribution des éléments associés lors de la bioréduction en fonction de la nature minéralogique des oxyhydroxydes	Kervidy				MEB DRX MET EXAFS-XANES ^c Mössbauer ^d

^a : FRX: fluorescence des rayons-X, la dissolution est quantifiée par la différence entre la concentration initiale en FeT et As ou Cd et finale sur chaque support. Ces analyses sont réalisées à l'ETH Zurich en collaboration avec Bernd Nowack.

^b : MEB, microscope électronique à balayage, permet d'identifier l'évolution morphologique des supports et oxyhydroxydes. DRX, diffraction des rayons-X, permet de déterminer la nature des phases néoformées cristallisées. MET, microscope électronique à balayage, permet d'identifier la nature des minéraux néoformés. DRX et MET sont réalisées à l'IMPMC (Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés) en collaboration avec Guillaume Morin.

^c : EXAFS, Extended X-Ray absorption fine structure, et XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure, permettent d'identifier l'environnement atomique d'un atome donné. Toutes les analyses seront réalisées par Guillaume Morin à l'Université de Berkeley (USA).

^d : Mössbauer, méthode permettant de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement d'éléments chimiques. Cette technique est principalement connue pour l'étude du fer et des ses oxydes.

2. Validation des systèmes expérimentaux

Cette étude a débuté fin 2004 par une longue période de mise au point des systèmes expérimentaux. Les échantillons issus des expérimentations de laboratoire et de terrain sont encore pour partie en cours d'analyses.

a. Validation des analyses quantitatives sur supports

La quantification de la dissolution de chaque oxyde à la surface des supports a été réalisée par analyse FRX (fluorescence des rayons-X) avant et après insertion des supports dans le sol. Afin de réaliser une droite d'étalonnage en Fe et As pour chaque type d'oxyde, des séries de 6 supports, recouverts de chaque type d'oxyde, ont été partiellement dissoutes à l'aide d'une solution d'HCl 6N suprapur. Pour obtenir des concentrations décroissantes de Fe, et d'As sur chaque gamme de supports, les supports ont été extraits de la solution d'HCl à différents intervalles de temps. Chaque série de supports a ensuite été analysée par FRX à l'ETH Zurich à l'aide d'un Spectro-X-Lab 2000. La figure 10 illustre la droite d'étalonnage obtenue pour les supports recouverts de ferrihydrite pure et dopée en As ainsi que la droite d'étalonnage de l'As pour la ferrihydrite-As

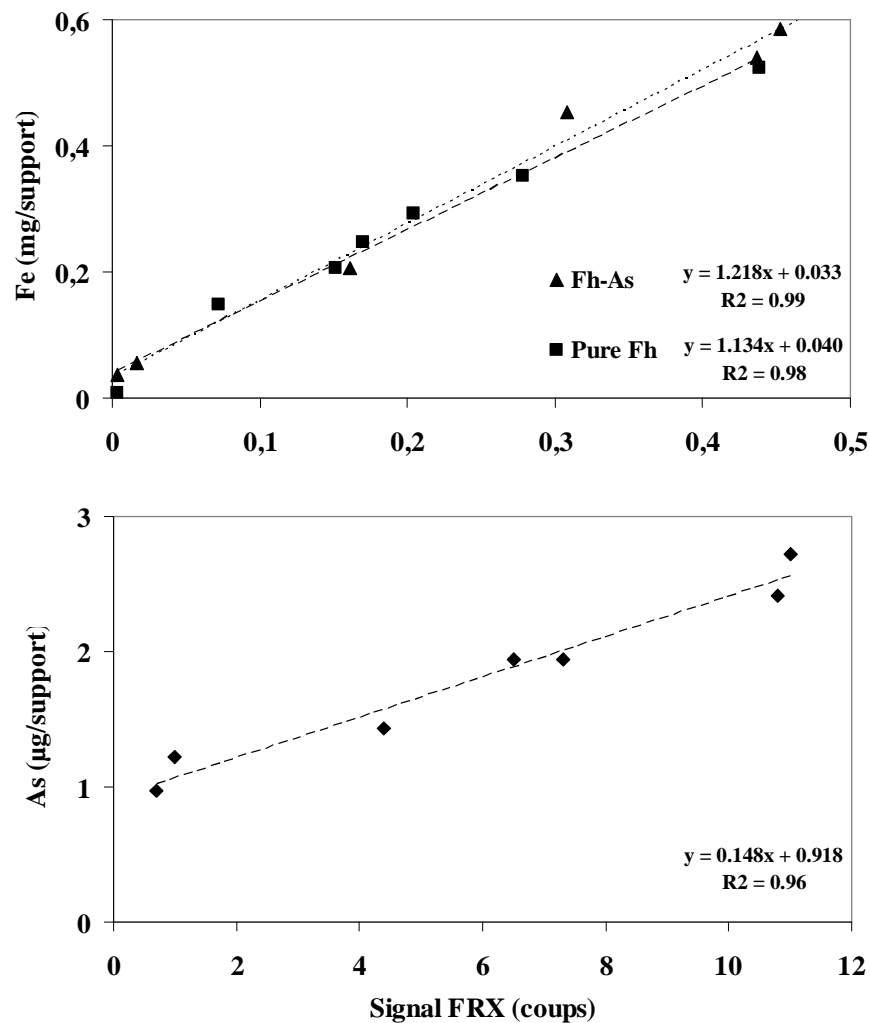


Figure 10 : Droite de calibration FRX de a) la ferrihydrite et b) l'As associé à la ferrihydrite dopée. Le signal FRX (coups), non invasif, peut être converti directement en concentration élémentaire de Fe et As par support (mg Fe et ug As /support) Les différentes concentrations ont été obtenues par dissolution (acide) partielle des particules d'oxyde de Fe.

Une bonne corrélation existe entre le signal obtenu par FRX et la masse de ferrihydrite et d'As sur chaque support. Une double conclusion peut être déduite de ces données. Les supports présentent une bonne stabilité puisque les dissolutions acides réalisées en fonction du temps, ont permis d'obtenir une gamme 'linéaire' de concentrations. Ainsi, la technique quantitative d'analyse FRX est particulièrement bien adaptée à l'analyse des supports. La combinaison analyse quantitative par FRX et supports recouverts d'oxyhydroxydes de Fe permettra pour la première fois d'obtenir les taux de dissolution d'oxydes de Fe dans une matrice aussi hétérogène et complexe qu'un sol naturel peut l'être.

b. Validation des colonnes anaérobies

Ces expériences, en colonnes anaérobies, ont été réalisées à l'aide d'un échantillon de sol correspondant à l'horizon organique du sol de la zone humide du Mercy-Naizin (ORE Agryhs) (Figures 7 et 9). La composition en éléments majeurs de ce sol est donnée dans le tableau 5.

Tableau 5 : Composition en éléments majeurs de l'échantillon de sol utilisé pour valider le système de colonne anaérobie.

Eléments	Al	S	Fe	Mn	C	N	Si
% dans le sol	3,4	0,05	1,09	0,015	8,82	0,65	26,04

Le suivi du potentiel redox (Eh) et du pH, en fonction du temps, montre une chute du potentiel concomitante à une légère augmentation de pH (Figure 11). La saturation en eau d'un sol entraîne, en effet, une succession de réactions redox correspondant à la succession des différents accepteurs d'électrons que les bactéries du sol utilisent pour respirer ou métaboliser la matière organique (Figure 12) (Ponnamperuma, 1972, MacBride, 1994). Ces réactions de réductions successives induisent une chute progressive du potentiel redox de la solution du sol. Elles sont également consommatrices de protons et entraînent donc une augmentation du pH de la solution.

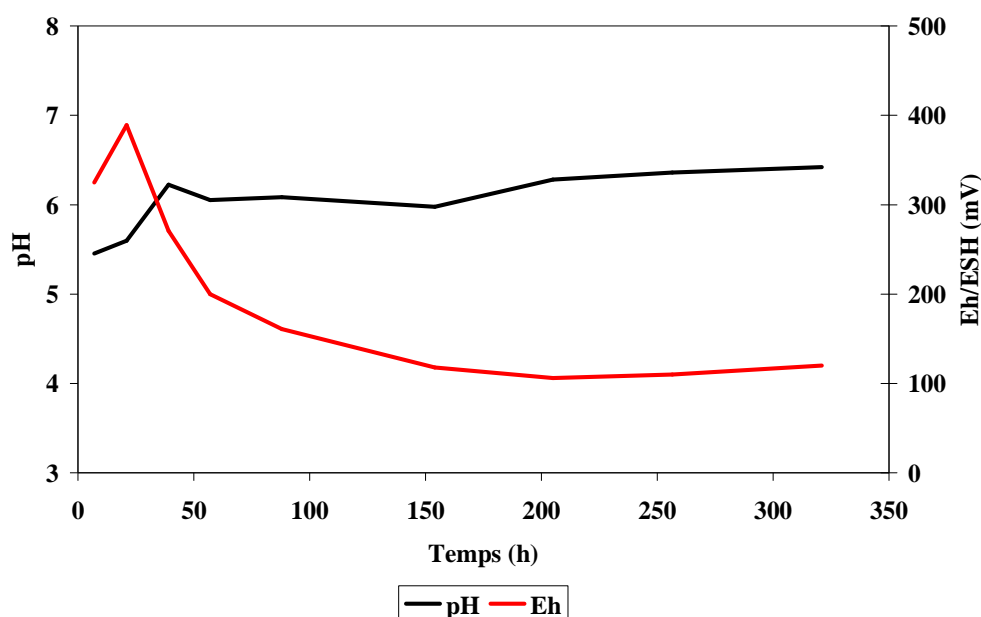


Figure 11 : Evolution temporelle du potentiel redox (Eh) et pH de la solution dans la colonne de sol anaérobie.

Le système de colonne anaérobie est donc capable de reproduire les séquences de réduction observées dans des sols hydromorphes saturés. Ce système a donc la capacité d'induire des processus de bioréduction des oxyhydroxydes de Fe synthétiques, fixés sur les supports inertes et insérés au sein de l'échantillon de sol de la colonne (Figure 13).

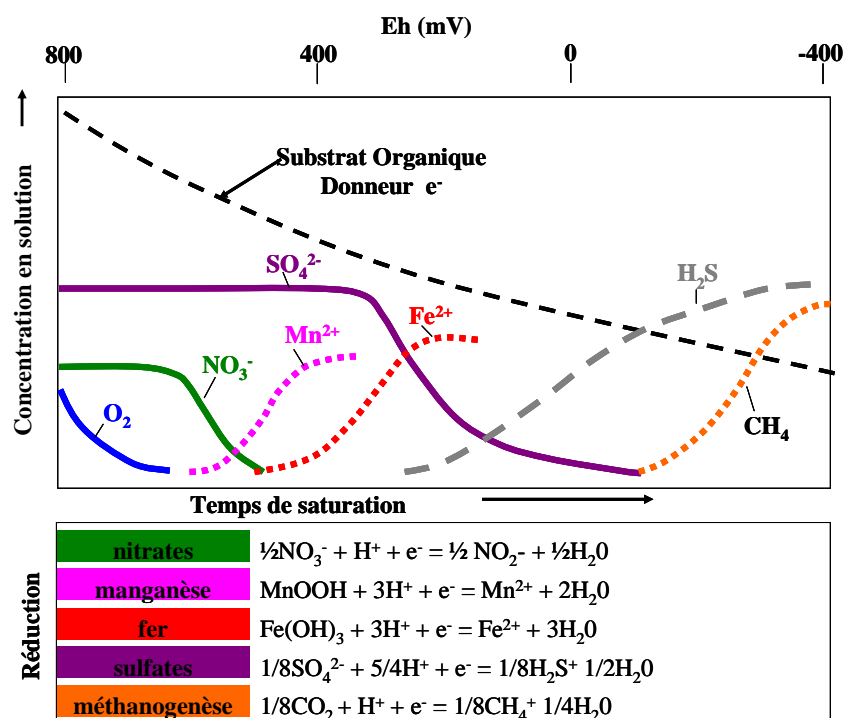


Figure 12 : Séquence de réduction et échelle de potentiel redox dans les sols saturés.

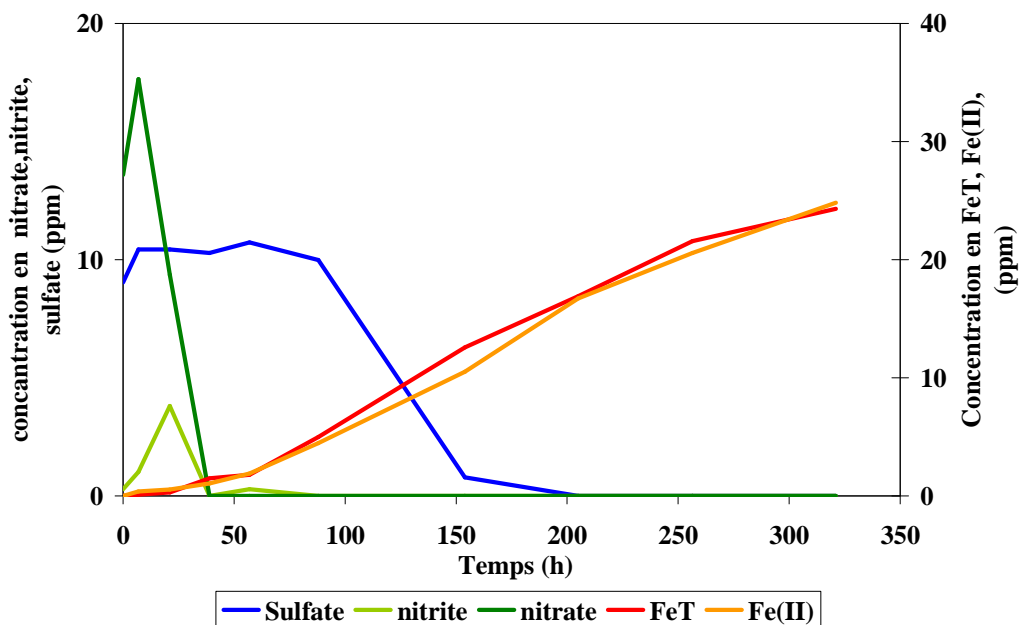


Figure 13 : Evolution temporelle des concentrations en solution en nitrates, nitrites, sulfates, Fet et Fe(II) dans la colonne de sol anaérobie

c. Validation des systèmes de terrain et du choix du site expérimental

La figure 14 illustre le suivi des solutions de sol à l'aide des 'pièges à eau' dans les trois horizons constitutifs du profil de sol de la zone humide de Mercy-Naizin. Ces suivis ont été effectués en période de hautes eaux, de Janvier à Mai 2005, puis sur une autre période de Novembre 2006 à Août 2007. Les trois horizons, à savoir, l'horizon organo-minéral, l'horizon albique et l'horizon redoxique, montrent des résultats différents en termes de concentrations et de comportement (Figure 14). Le suivi, dans l'horizon organo-minéral, montre pour les deux périodes de suivi, des chutes des nitrates suivie d'augmentations de Fe(II) puis de chutes de sulfates (Figure 14a). Même si les concentrations en solution sont assez faibles, comparées aux deux autres horizons, l'horizon organo-minéral présente une séquence de réduction typique des sols saturés. La solution de sol de l'horizon albique (réduit et composé d'argiles lessivées), est moins chargée en nitrates (Figure 14b). Un pic apparaît, cependant, au cours du suivi courant Mars peut être du à un épandage de lisier dans une parcelle située à proximité de la zone humide. Les fortes concentrations observées en début de seconde campagne de prélèvement correspondent à la reprise des écoulements. Durant toute la première période, les concentrations en Fe (II) sont importantes et une chute des concentrations en sulfates se produit. Durant la seconde campagne, les concentrations en Fe(II) augmentent dans la solution de sol en parallèle à une chute des nitrates et des sulfates. Ces résultats prouvent que

les conditions réductrices dans cet horizon varient au cours du temps d'un état moyennement réduit à un état réduit (Trolard et al., 1998), dû à une succession de réactions redox. Enfin, l'horizon redoxique présente de fortes concentrations en nitrates, Fe_T (fer total) et sulfates qui varient au cours du temps mais imposent des conditions oxydantes à faiblement réduites dans l'horizon de sol (Trolard et al., 1998) (Figure 14c). Ce comportement est dû au fait que l'horizon sous-jacent est baigné par une nappe oxydante, riche en nitrates tout au long de l'année (Bourrié et al., 1999, Olivié-Lauquet et al., 2001).

Ces suivis montrent que les pièges à eau sont des systèmes performants permettant le prélèvement d'eau en milieu réduit. De plus, ces résultats confirment le fait que la zone humide du Mercy soit un site particulièrement bien adapté à l'étude de la biodissolution du fer puisqu'un processus de réduction du fer se produit de façon récurrente en période de hautes eaux. De plus, la nature variée des différents horizons nous permet d'évaluer l'impact de différents environnements, à savoir : un milieu très organique et un milieu riche en argiles et un milieu qui connaît des alternances redox.

Il est à noter que le Fe_T est constitué de $Fe(II)$ quand il est présent, de $Fe(III)$ complexé à la matière organique ou de Fe colloïdale de taille inférieurs à $0,2\mu m$ en milieu oxydant.

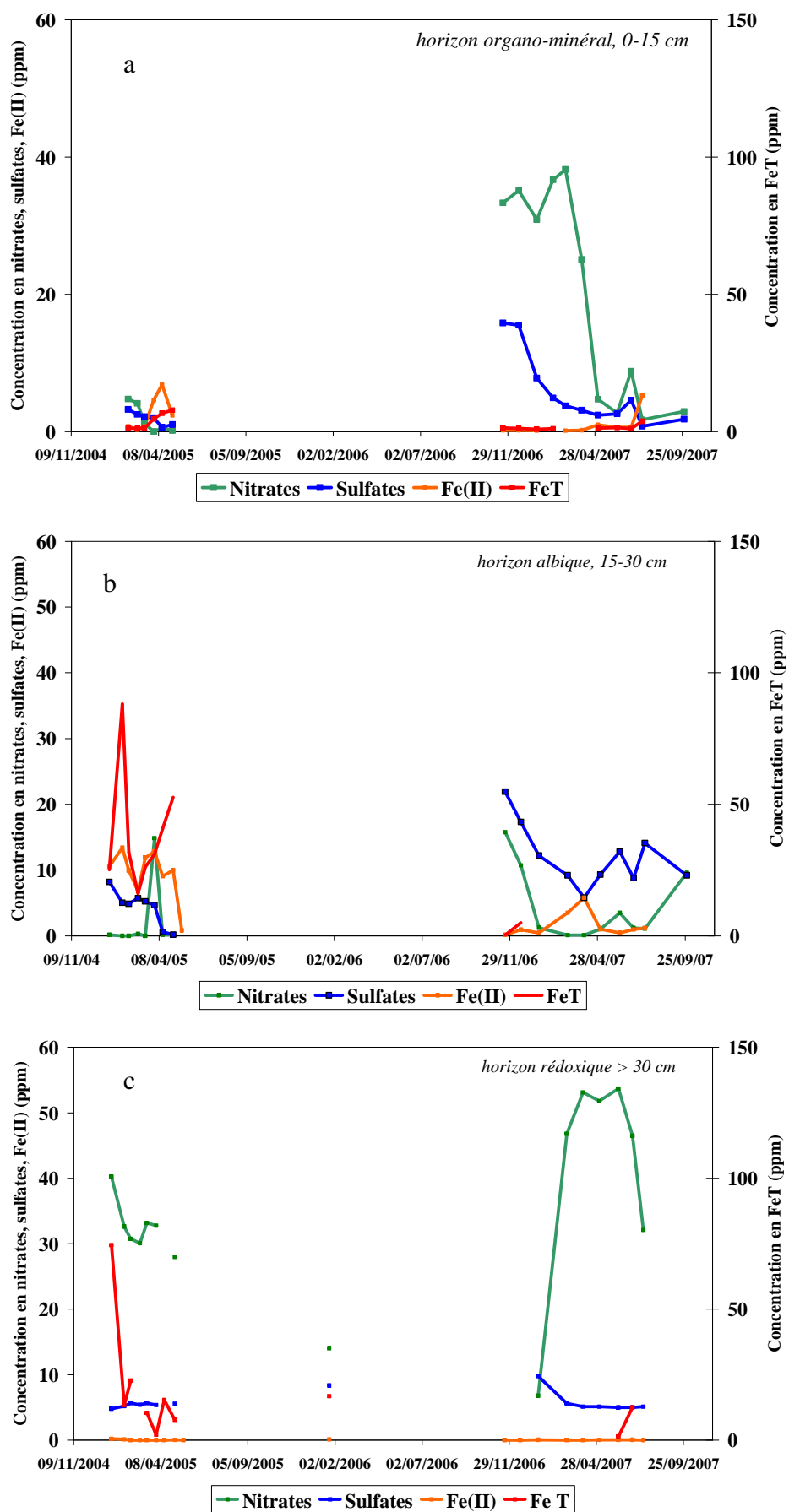


Figure 14 : Evolution temporelle des concentrations en solution des nitrates, sulfates, FeT et Fe(II) dans a) l'horizon de sol organique, b) l'horizon albique et c) l'horizon redoxique de la ZH du Mercy-Naizin.

3. Premiers résultats

a. Expérimentation en laboratoire (Fakih et al., 2008b en préparation)

1) Quantification de la dissolution

Les analyses FRX réalisées à l'état initial et à plusieurs temps d'incubation ont permis de réaliser des cinétiques de dissolution d'une ferrihydrite et d'une lépidocrocite dopée en As(V) (Figure 15).

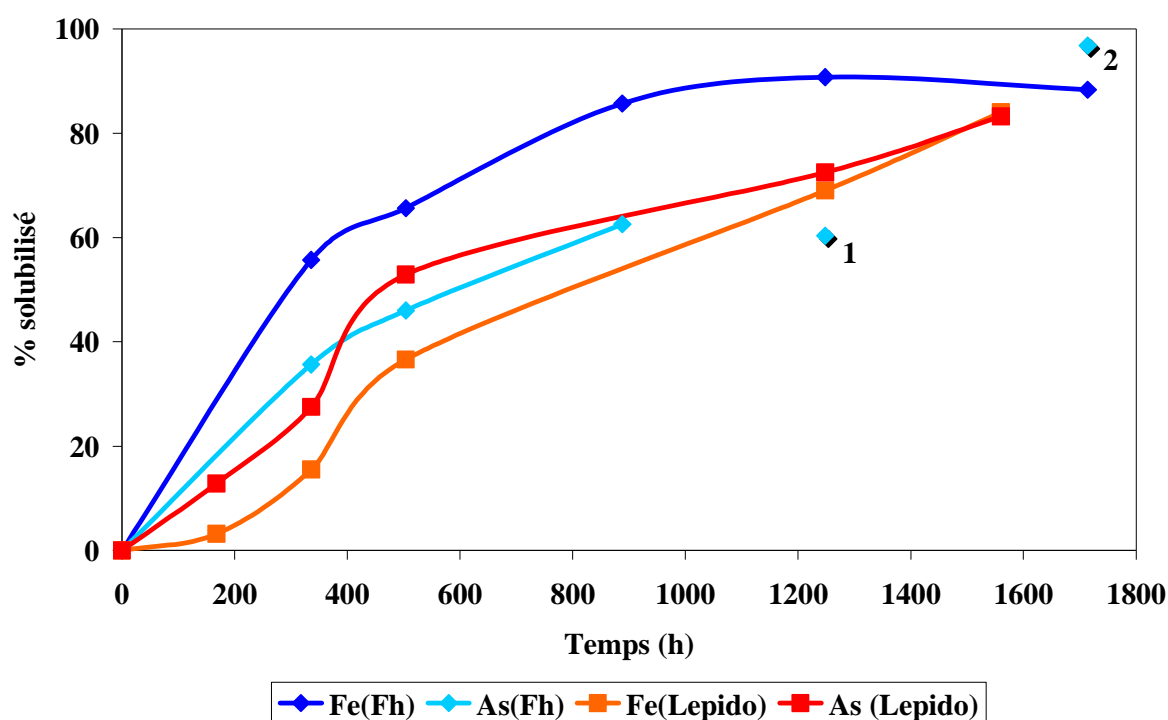


Figure 15 : Cinétique de solubilisation en colonne de sol anaérobie d'une ferrihydrite (Fh) et d'une lépidocrocite (Lepido) dopées en As(V). Chaque point correspond à un support différent. Les points ombrés et numérotés 1 et 2, correspondent à des mesures FRX d'As inférieures à la limite de détection de l'appareil, les valeurs notées sur le graphique correspondent donc à des valeurs extrapolées à partir du signal limite de FRX pour l'As associé à la ferrihydrite.

La ferrihydrite est quasiment totalement dissoute à partir de 1250h, ce qui correspond à une vitesse de dissolution de $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol Fe.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et de $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol As.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (les vitesses sont calculées pour une surface spécifique de Ferrihydrite de $240 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Pedersen et al., 2006). La ferrihydrite est plus dissoute et avec une cinétique plus rapide que l'As qui lui est associé (Figures 15 et 16). Plusieurs auteurs ont montré que l'As était adsorbé à la surface de la ferrihydrite et non incorporé dans sa structure et ce, quelque soit le mode de synthèse de l'oxyde (coprécipitation et adsorption) (Fuller et al. 1993 ; Waychunas et al., 1993, Paige et al., 1997 ; Pedersen et al., 2006). Ainsi, Pedersen et al. (2006) montrent que pour une ferrihydrite présentant un rapport As/Fe équivalent à la ferrihydrite de cette étude (0,005

Pedersen et al., (2006) et 0,006 cette étude), l'As est libéré dans la solution seulement à partir d'une dissolution de 50 % de ferrihydrite (dissolution réductrice chimique : Ascorbate de sodium). Ils expliquent ces résultats par le fait que l'As(V) resterait adsorbé sur la ferrihydrite jusqu'à ce que le nombre de site de surface soit trop petit pour contenir tout l'As(V). Même si le mode de réduction est différent dans notre étude et celle de Pedersen et al. (2006) (réduction biologique contre réduction chimique) leurs observations peuvent permettre d'expliquer le décalage entre la dissolution du Fe et de l'As. En effet, l'As ne serait pas libéré dans le milieu tant que le nombre de sites de surface de la ferrihydrite resterait suffisant pour le contenir ou permettre sa réadsorption.

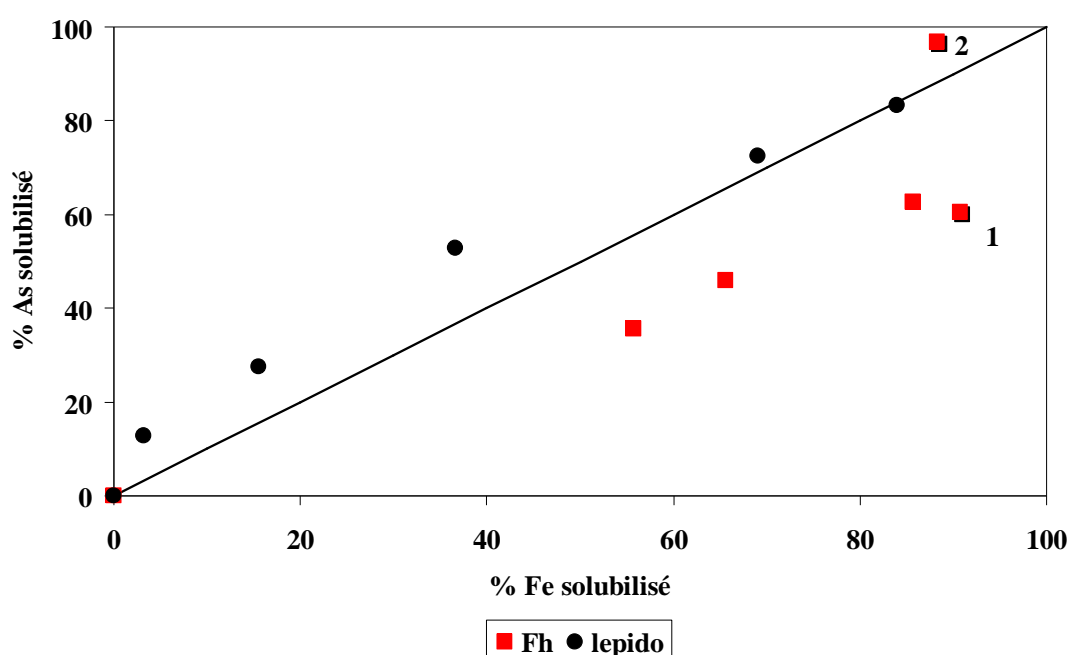


Figure 16 : Pourcentage de dissolution de l'As en fonction du pourcentage de Fe dissous pour chaque oxyde. La droite correspond à une dissolution congruente. Les points ombrés et numérotés 1 et 2 correspondent à des valeurs extrapolées à partir du signal limite de FRX pour l'As associé à la ferrihydrite.

La lépidocrocite est dissoute plus lentement que la ferrihydrite. Cependant, étant donné le mode de calcul (prise en compte de la surface spécifique) la vitesse apparaît numériquement plus forte. La vitesse de dissolution du Fe est donc $1,95 \cdot 10^{-11} \text{ mol Fe} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle de l'As de $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ mol As} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (les vitesses sont calculées pour une surface spécifique de lépidocrocite de $137 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, Pedersen et al., 2006). De plus, il apparaît que l'As est relativement plus dissous que le Fe (Figure 16). Le même résultat a été obtenu par Pedersen et al. (2006) lors d'une étude de dissolution réductrice chimique (acide ascorbate) de lépidocrocite dopée en As(V). Les auteurs ont expliqué ce phénomène par le fait que la lépidocrocite serait constituée de deux phases, une phase très réactive avec une grande surface

spécifique sur laquelle l'As serait adsorbé en priorité et une phase plus inerte pauvre en As. De plus, le mécanisme de dissolution réductrice chimique serait en compétition avec une éventuelle réadsorption de l'As. En effet, Randall et al., (2001) ont montré que l'As(V) adsorbé sous forme d'anion (AsO_4^{3-}) forme un complexe de sphère interne bidendate situé principalement sur l'angle formé entre deux octaèdres FeO_6 de lépidocrocite le long de l'axe *c*. Or c'est précisément, le long de cet axe que la réduction se produit en priorité et détruit les sites d'adsorption de l'As (Larsen et Postma (2001). Dans notre étude, on peut penser que la dissolution réductrice biotique diminue de la même façon, le nombre de sites disponibles pour la réadsorption de l'As, par ailleurs en compétition avec d'autres anions de la solution pour l'adsorption à la surface. De plus, dans notre échantillon de sol naturel, l'As a également la possibilité de se réadsorber sur les autres phases solides que l'oxyde de Fe non dissous comme les argiles et la matière organique de la matrice.

Tableau 6 : Compilation de vitesses de dissolution réductrice chimique et biologique de ferrihydrite dopée ou non en As(V).

Oxyde	Vitesse de dissolution (mol Fe. m ⁻² . s ⁻¹)	Type de dissolution réductrice	références
Ferrihydrite	7 10 ⁻¹²	Réduction biologique	Roden et Zachara (1996)
	2 10 ⁻¹²	Réduction biologique	Roden (2003)
	1,7 10 ⁻¹⁰	Réduction chimique(Ascorbate)	
	1,2 10 ⁻⁸	Réduction chimique (Ascorbate)	Postma (1993)
	3,3-4,1 10 ⁻⁸	Réduction chimique (Ascorbate)	Larsen et Postma (2001)
Ferrihydrite-As	5,3 10 ⁻¹¹	Réduction chimique (Ascorbate)	Pedersen et al. (2006)
	1,8-8 10 ⁻¹¹	Réduction chimique (Ascorbate)	Paige et al. (1997)
Lépidocrocite	4,6 10 ⁻¹¹	Réduction biologique	Roden (2003)
	7,9 10 ⁻¹¹	Réduction biologique	Cooper et al. (2000)
	1,16 10 ⁻¹²	Réduction biologique	Arnold et al. (1988)
	4,6-7,3 10 ⁻⁹	Réduction chimique (Ascorbate)	Larsen et Postma (2001)
Lépidocrocite-As	1,34 10 ⁻¹¹	Réduction chimique (Ascorbate)	Pedersen et al. (2006)

Si l'on examine, les vitesses de dissolution de chaque solide avec les données de la littérature (Tableau 6), il apparaît clairement que les vitesses obtenues sont globalement proches mais cependant plus rapides que des vitesses correspondant à des processus de réduction biologique. Le processus de réduction du sol organo-minéral libère une grande quantité de matières organiques solubles et colloïdales qui sont des complexants potentiels du

Fe (III) ou Fe (II) et qui influencent non seulement le taux mais aussi la vitesse de dissolution des oxyhydroxydes de Fe (Grybos et al., 2007, 2008).

Enfin, la concordance entre les taux de dissolution de la littérature et ceux obtenus dans cette étude constitue un élément de plus dans la validation de la méthodologie des supports et mettent en évidence l'intérêt d'un tel dispositif dans les études quantitatives de dissolution d'oxyde de Fe.

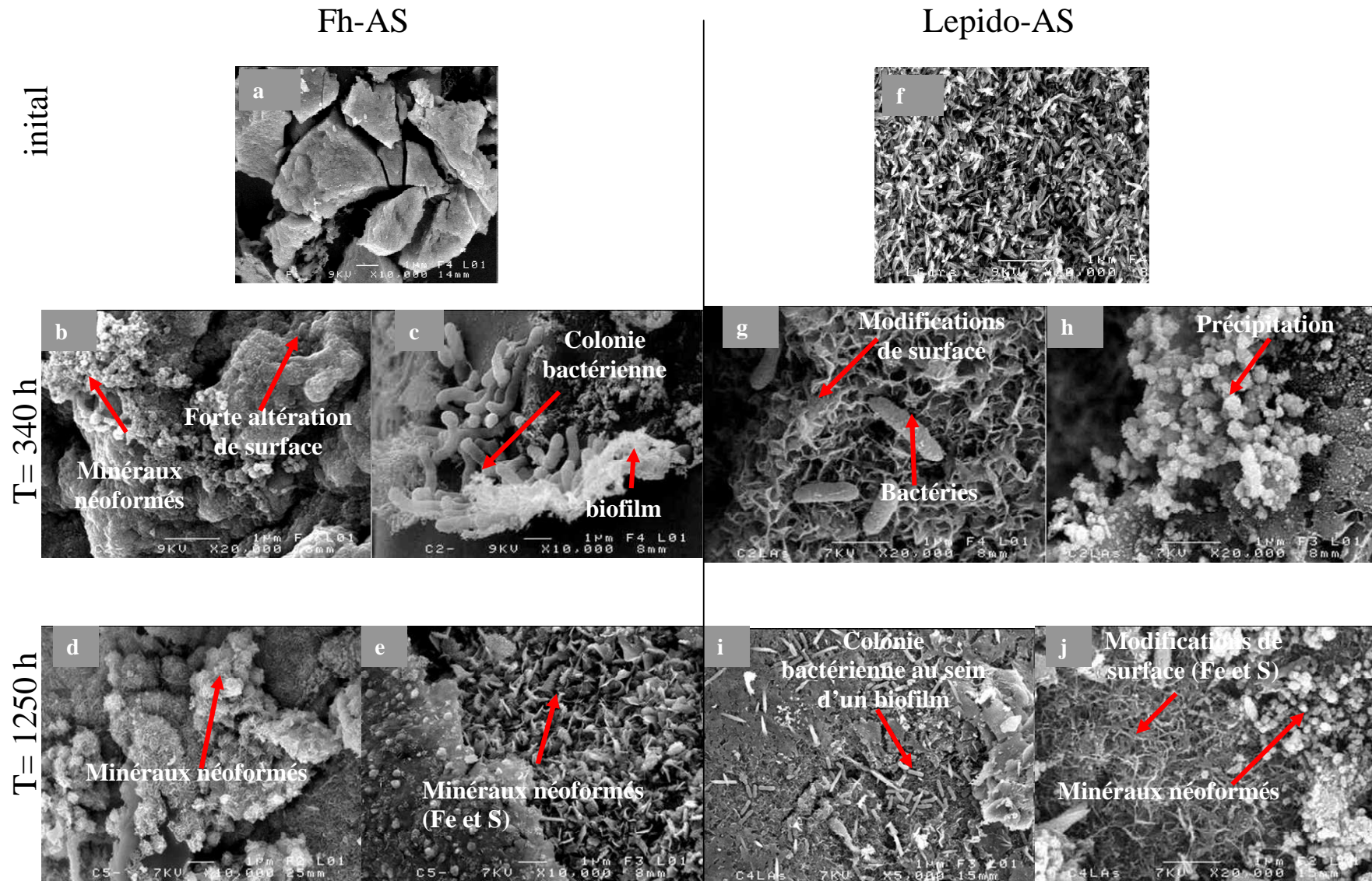
2) Modifications morphologiques et minéralogiques

L'analyse des supports au MEB (Tableau 7) a mis en évidence une colonisation bactérienne et la formation de biofilm à la surface des oxyhydroxydes de Fe (Tableau 7, photos c, g, i). Les photos montrent nettement une forte altération de surface des oxydes. Les blocs de ferrihydrite sont plus arrondis et des orifices apparaissent dans la structure (Tableau 7, photo b). Les écailles formant la lépidocrocite sont quant à elle rognées sur les cotés (Tableau 7, photo g). Enfin, plusieurs types de précipités se sont formés (Tableau 7, photos b, d, e, h, j). Les solides néoformés présentant des surfaces suffisamment importantes (Tableau 7, photo j) ont été analysés par EDS. L'analyse a révélé la présence de Fe et de S. Les autres précipités qui nécessitent des techniques d'analyses plus fines n'ont pas encore été identifiés. Cependant la morphologie de certains (Tableau 7, photo h) laisserait à penser qu'il pourrait s'agir de magnétite. En effet, les supports comportant ce type de précipités présentaient une couleur noire qui a viré très rapidement (quelques minutes) au marron au contact de l'oxygène, alors que d'autres supports, eux aussi noirs, sur lesquels des sulfures ont été identifiés, ne changent de couleur qu'au bout de plusieurs jours, voire semaines.

Enfin, ces résultats mettent en évidence la capacité du dispositif support à permettre l'observation *in-situ* de la colonisation par les bactéries des oxydes de Fe ainsi que leurs changements morphologiques et minéralogiques. Ceci constitue une des caractéristiques les plus intéressantes offertes par le système des supports.

Tableau 7 : Image MEB des supports recouverts de ferrihydrite dopée en As (HFO-As) et de lépidocrocite dopée en As (lepto-As) incubés dans les colonnes de sol anaérobie.

Colonne de sol organo-minéral



b. Expérimentation de terrain

Seules les données relatives aux ferrihydrite pure et dopées ont été exploitées à ce jour.

1) Quantification de la dissolution

La figure 17 indique les différents pourcentages de ferrihydrite et d'As dissous sur les supports insérés dans les horizons organo-minéral et albique en fonction du temps. Les données montrent que le pourcentage dissous augmente nettement en fonction du temps. Les plus fortes valeurs sont atteintes à 7 mois pour l'horizon albique. Les suivis de la chimie de la solution de sol ont montré que les conditions de réduction étaient plus fortes dans cet horizon (Figure 16b), avec présence de Fe(II) et quasi-absence de NO_3^- durant toute la période d'expérimentation (Novembre 2006 à Juillet 2007). Conformément aux résultats obtenus pour les expériences en colonne de sol anaérobie, l'As est moins dissous que le Fe dans l'horizon organique. Par contre, dans l'horizon albique est observé l'inverse, à savoir plus d'As que de Fe éliminé du support. Cette différence de comportement pourrait être expliquée par le fait qu'une partie du Fe(II) reprécipite à la surface du support, dans cet horizon, en réincorporant peu ou pas d'As, et en quantité plus importante que dans les expériences en colonne. En effet, même si les conditions de terrain indiquent la mise en place de processus de réduction, jamais les conditions n'ont atteint des potentiels redox aussi faibles que pour les colonnes. De plus, l'horizon albique est un horizon minéral très riche en argiles qui se sont déposés à la surface des supports (Tableau 10, photos a et f). Si ces argiles contiennent du Fe, celui-ci est comptabilisé dans les analyses FRX.

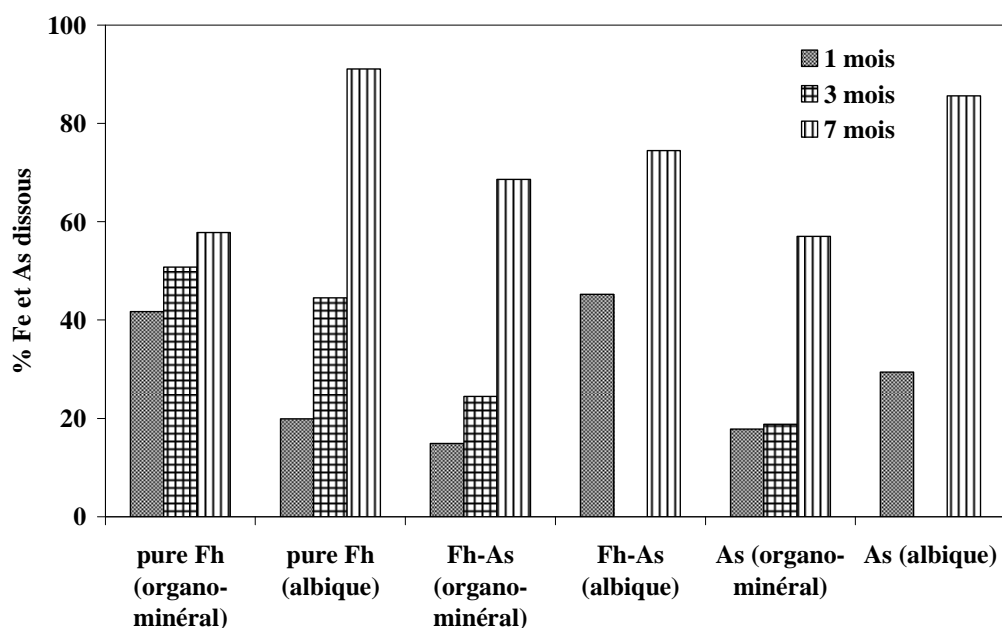


Figure 17 : Pourcentages de Fe et d'As dissous à partir des supports recouverts de ferrihydrite pure (pure-Fh) et de ferrihydrite dopée en As (Fh-As) insérés dans les horizons organo-minéral et albique à 1, 3 et 7 mois.

Si la différence de comportement entre l'As et le Fe était due à des réincorporations de Fe, alors le rapport As/Fe de chaque support devrait décroître dans l'horizon albique et augmenter dans l'horizon organique en fonction du temps. Le tableau 8 présente les rapports As/Fe (en mg/support) à l'état initial et après incubation pour chaque support et leur comparaison (Tableau 8). L'évolution des rapports en fonction du temps d'incubation correspondant à une augmentation dans l'horizon organo-minéral et une chute dans l'horizon albique confirme donc l'hypothèse d'une réincorporation de Fe sur la surface des plaquettes situées dans l'horizon albique. Cependant, elle ne permet pas de trancher entre l'hypothèse d'une réincorporation du Fe(II) ou celle de l'intégration à la surface du support d'argiles contenant du Fe.

Tableau 8 : Rapports As/Fe (en mg/support) à l'état initial et après incubation pour chaque support et leur comparaison

	As/Fe (rapport mg/mg)		
	1 mois	3 mois	7 mois
Horizon organo-minéral			
Initial	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$
Final	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$
Final/Initial	0,97	1,07	1,37
Horizon albique			
Initial	$1,80 \cdot 10^{-3}$		$1,80 \cdot 10^{-3}$
Final	$2,30 \cdot 10^{-3}$		$1,00 \cdot 10^{-3}$
Final/Initial	1,28		0,56

Des vitesses de dissolution/solubilisation ont été calculées pour l'As et pour chaque ferrihydrite dans chaque horizon de sol (Tableau 9).

Tableau 9 : Vitesses de dissolution des ferrihydrites pure et dopée en As et de l'As associé dans les horizons organo-minérale et albique du sol de la zone humide de Naizin.

phase		Vitesse de dissolution ($\text{mol Fe} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\text{mol As} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ^a		
		1 mois	3 mois	7 mois
Horizon organo-minérale	Ferrihydrite pure	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$
	Ferrihydrite-As	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$
	As (Ferrihydrite-As)	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Horizon albique	Ferrihydrite pure	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-12}$
	Ferrihydrite-As	$1,3 \cdot 10^{-11}$	-	$3,0 \cdot 10^{-12}$
	As (Ferrihydrite-As)	$6,3 \cdot 10^{-12}$	-	$1,8 \cdot 10^{-11}$

^a : les vitesses ont été calculées pour une surface spécifique de $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Pedersen et al., 2006) pour chaque campagne de prélèvements, afin de tenir compte de l'hétérogénéité du système.

Les données montrent que globalement la dissolution a lieu en deux étapes, une première rapide suivie d'une stabilisation ou d'un ralentissement de la vitesse. En fait, que ce soit dans l'horizon organo-minérale ou albique, le stock de fer est limité puisque ces horizons sont réduits en période de hautes eaux tous les ans. On peut donc penser que la ferrihydrite faiblement cristallisée est très vite utilisée par les bactéries pour leur métabolisme. De plus, lorsque les supports sont fraîchement insérés, la ferrihydrite est facilement accessible aux bactéries. Puis progressivement, les particules de sol, en fonction des mouvements d'eau, recouvrent la surface des supports et de la ferrihydrite, limitant l'accès des bactéries à la ferrihydrite. Enfin, plusieurs auteurs ont montré que le Fe(II) s'adsorbe à la surface des bactéries aux cours des processus de réduction, ce qui a pour effet de limiter progressivement leur pouvoir de réduction (Chatellier et Fortin, 2004 ; Roden et Urrutia, 2002 ; Roden 2003). Par ailleurs, le Fe(II) produit par la dissolution a la possibilité de se réadsorber ou précipiter à la surface de la ferrihydrite, limitant ainsi le taux et la vitesse de dissolution. Ces valeurs sont nettement inférieures aux valeurs obtenues dans les colonnes de sol anaérobie (environ 4 à 7 fois en fonction des campagnes). Comme il a déjà été dit, les conditions de réduction sont plus faibles sur le terrain que celles obtenues au laboratoire. De plus sur le terrain, le sol est parcouru par des flux d'eau, le système n'est donc pas à l'équilibre. Cependant, si l'on compare ces données aux données de la littérature, il apparaît que les vitesses de terrain sont nettement inférieures aux données obtenues, en laboratoire, par réduction chimique mais proches des valeurs obtenues par réduction biologique. Ceci pourrait sembler remarquable compte tenu de fait que plusieurs études ont montré que le taux de dissolution était dépendant de nombreux facteurs, comme l'accessibilité aux surfaces d'oxyde, le nombre de cellules bactériennes par litre, le type de bactéries mises en jeu. Cependant, Roden (2003) dans une compilation de taux de dissolution réductrice de différents oxyhydroxydes fer (ferrihydrite, lépidocrocite, goethite...) montre que pour un oxyde donné, les taux de dissolution sont, en général, du même ordre de grandeur. Ce résultat n'est pas sans importance, car il semble indiquer que la matrice du sol et les flux au sein de cette matrice n'influencent pas de façon significative les vitesses de dissolution globale des oxydes de fer.

Cette étude fournit donc pour la première fois des données quantitatives de dissolution d'oxyde de Fe non seulement dans un sol naturel mais également *in situ*. Elle permet donc de fournir des données dans un milieu rassemblant toutes les variables susceptibles d'intervenir sur le processus de dissolution réductrice des oxydes de Fe sur le terrain.

2) Modifications morphologiques et minéralogiques

Dans l'horizon organique, les photos MEB montrent une bonne colonisation bactérienne des supports (Tableau 10, photos a, d et f). Cet horizon, comme son nom l'indique, est l'horizon le plus

riche en matière organique essentielle au métabolisme bactérien. La surface de la ferrihydrite plus arrondie et la présence d'orifices dans la structure indique la mise en place d'une forte altération de surface (Tableau 10, photo c). Ces deux points confirment qu'un processus de dissolution réductrice biologique s'est mis en place durant les mois pendant lesquels les supports étaient insérés dans l'horizon. Au bout de 7 mois, des précipités, dont les analyses EDS ont montré qu'ils contenaient du Fe et du S, apparaissent à la surface de la ferrihydrite altérée (Tableau 10, photo c). La présence de ces composés, vraisemblablement des sulfures, est intéressante car le suivi de la chimie des solutions de sol avait montré une chute de la concentration en sulfate (figure 14a). Cependant, l'intensité de ces reprécipitation à la surface des supports est plus faible que dans l'horizon albique (paragraphe suivant). Dans l'horizon organique, riche en matière organique dissoute et colloïdale, le Fe(II) libéré peut se complexer avec la matière organique de la solution de sol. Cette complexation empêche ou limite sa reprécipitation sous une nouvelle forme minérale, maintenant le Fe(II) en solution jusqu'à sa migration dans le reste de l'hydro-système.

Dans l'horizon albique (réduit et riche en argiles), la colonisation bactérienne est plus faible, alors que la reprécipitation et la diversité des solides néo-formés est plus importante (Tableau 11). Les analyses chimiques de la solution du sol ont montré que la réduction semblait plus intense dans cet horizon. Ces résultats, couplés à l'observation morphologique des plaquettes (plus de solides néoformés), laissent à penser que le processus de dissolution réductrice pourrait être un couplage de processus biotiques et abiotiques (par exemple, réduction du Fe(III) par HS^-) aboutissant à des conditions réductrices plus fortes. Cette réduction plus poussée favorise la précipitation des minéraux néoformés de type sulfure ou magnétite (à confirmer par des analyses minéralogiques plus fines de type spectroscopie Mössbauer). Cette reprécipitation est confirmée par les données quantitatives. En effet, précédemment il a été montré que les taux de dissolution de la ferrihydrite sont inférieurs au taux de dissolution de l'As dans l'horizon albique alors qu'ils sont supérieurs dans l'horizon organique et dans les expériences en colonne. L'explication proposée était que des néoformations minérales de Fe et des particules des sols contenant du fer s'étaient déposées en surface des supports dans l'horizon albique. Les observations MEB confirment les néoformations minérales riches en Fe dans cet horizon.

Le tableau 12 compile les photos MEB obtenue pour la lépidocrocite pure et dopée en As. Le nombre de photos est plus restreint car des problèmes d'échantillonnage ont été rencontrés lors des campagnes. Cependant, ces photos montrent une colonisation bactérienne de la surface des supports (Tableau 12, photos a, c, d, e). La lépidocrocite est formée de fines écailles de quelques nanomètres de longueur qui forment un tapis à la surface du support. Les photos montrent clairement que les bactéries ont réalisé des cavités dans ce tapis (Tableau 12, photos b et c). Un

processus d'altération s'est donc mis en place. Les photos 7 d et e montrent une bactérie ayant 'creusé' une cavité au sein du tapis. Des petites reprecipitation apparaissent à sa surface trahissant un processus de bio-minéralisation. Ces supports vont faire l'objet d'analyses minéralogiques et spectroscopiques fines afin d'identifier ces bio-précipités (Mössbauer, XANES et EXAFS).

Tableau 10 : Photos MEB des supports recouverts de ferrihydrite pure et dopée en As incubés sur le terrain dans l'horizon organo-minéral de la zone humide de Naizin.

Horizon organo-minéral

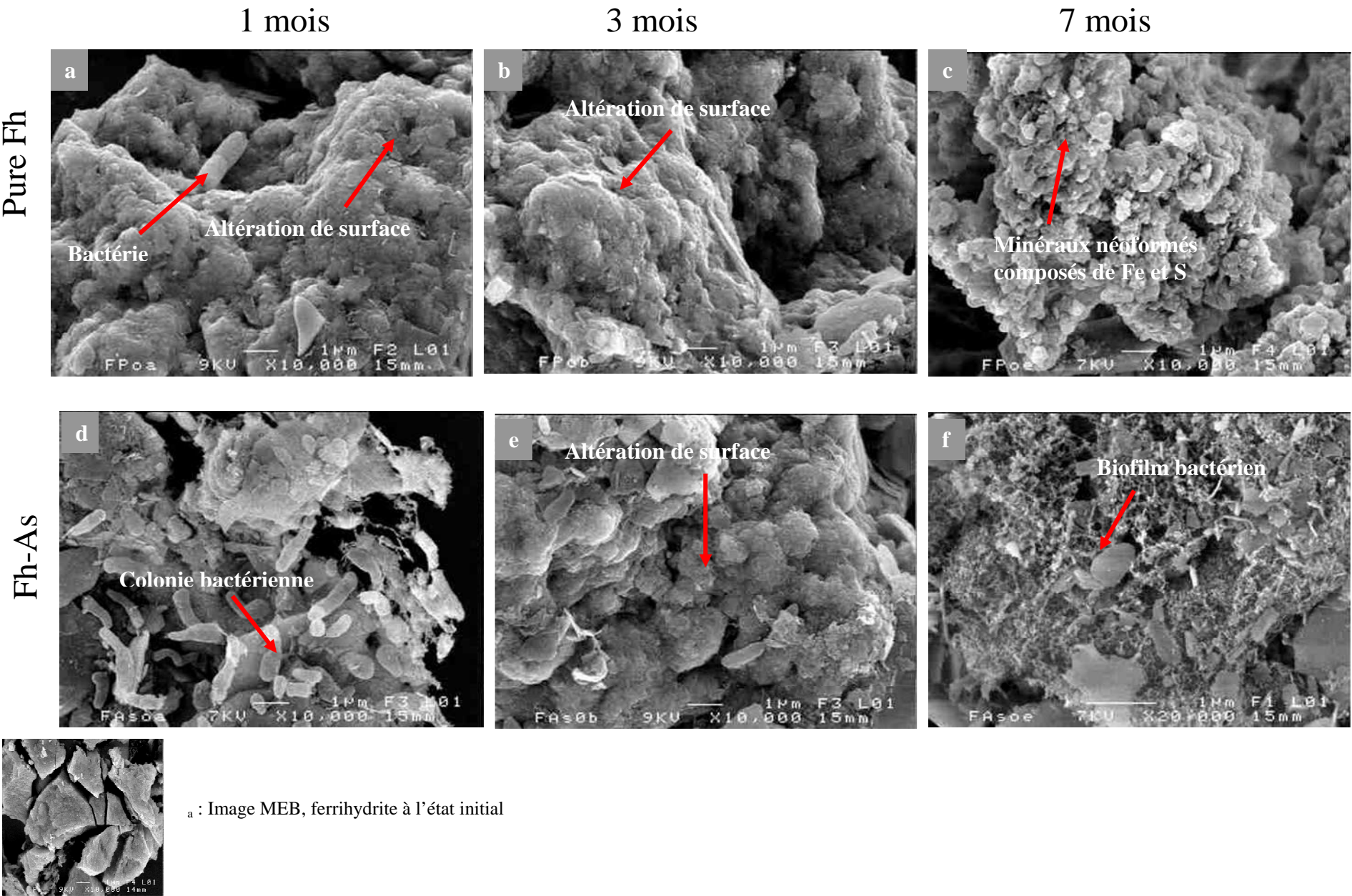
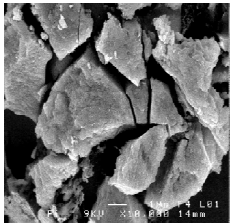
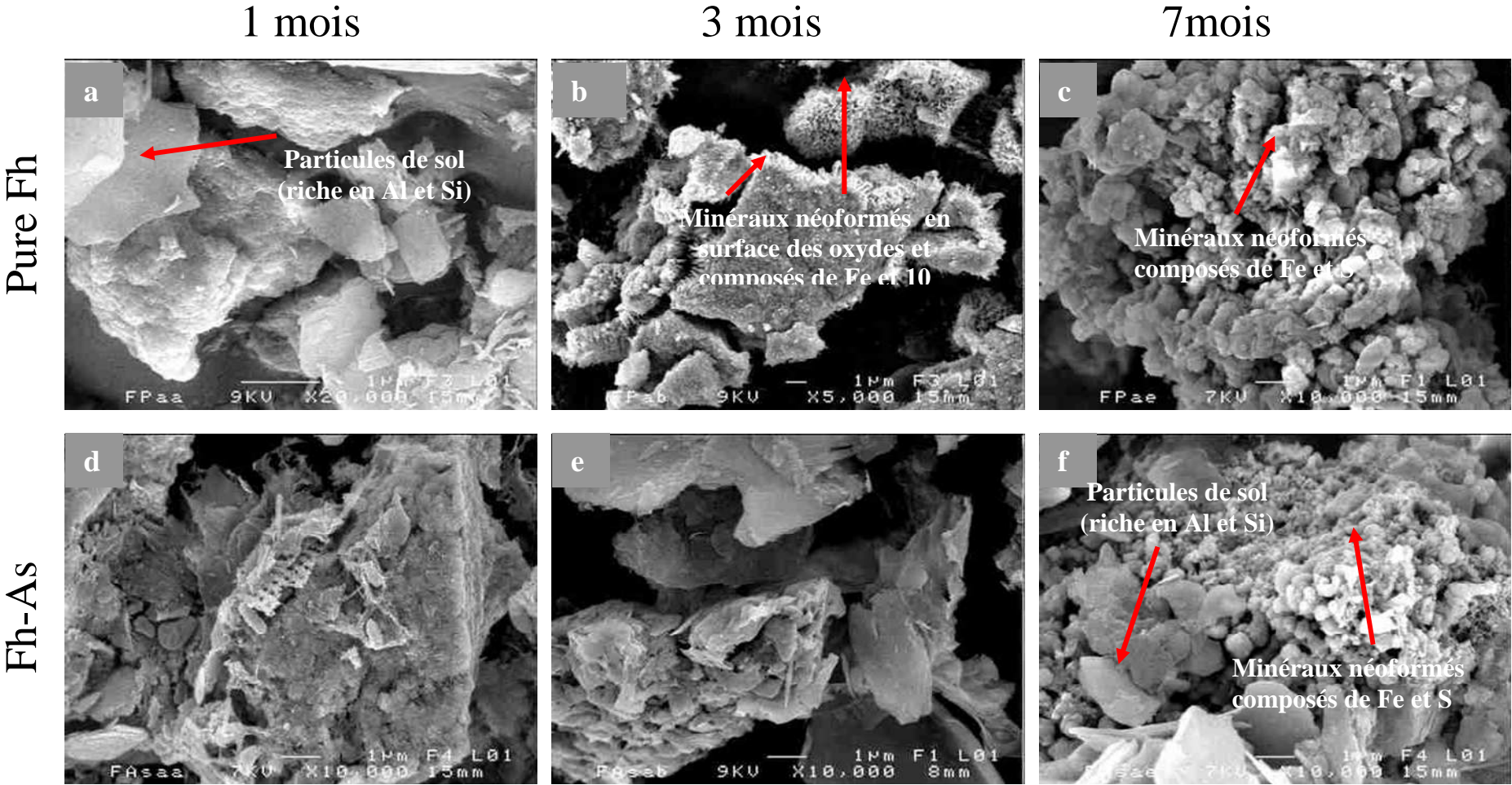


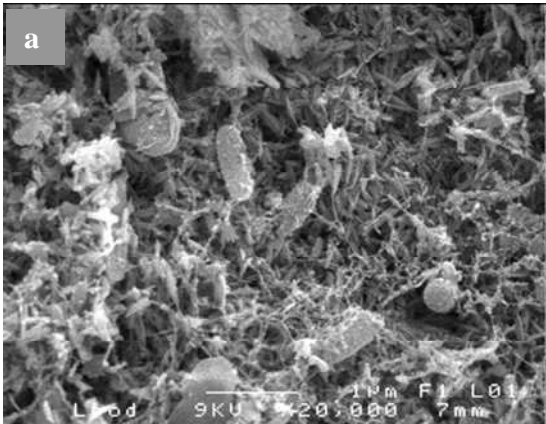
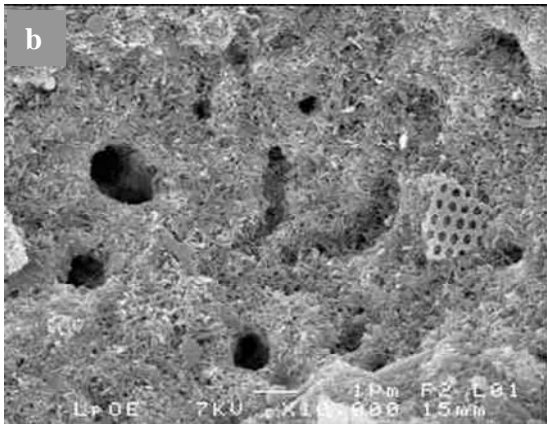
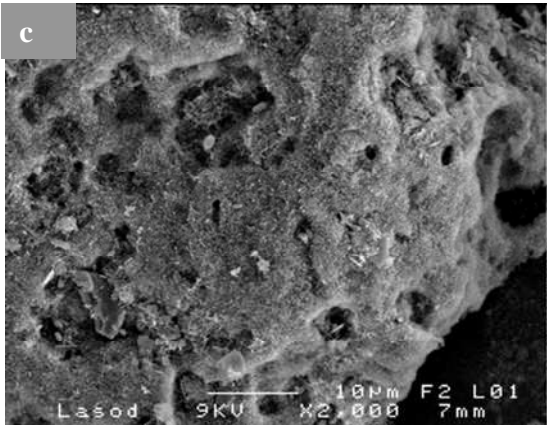
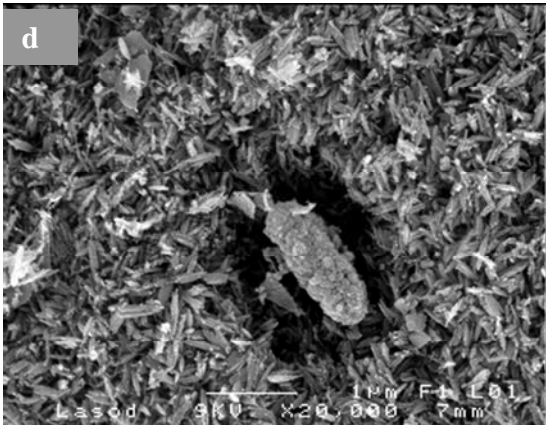
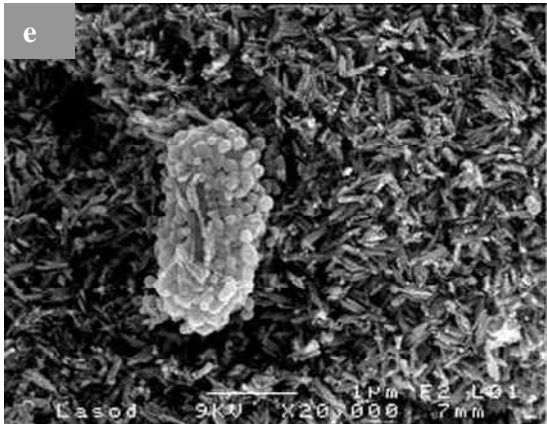
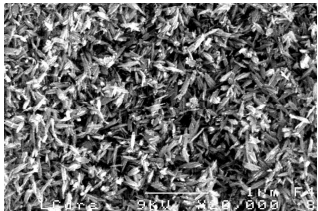
Tableau 11 : Photo MEB des supports recouverts de ferrihydrite pure et dopée en As incubés sur le terrain dans l'horizon albique de la zone humide de Naizin.

Horizon Albique



a : Image MEB, ferrihydrite à l'état initial

Tableau 12 : Photo MEB des supports recouverts de lépidocrocite pure et dopée en As incubés sur le terrain dans l'horizon reductique de la zone humide de Naizin.

Horizon organo-minéral				
		1 mois	5 mois	7 mois
Lepido-pure				
			5 mois	
Lepido-As				
			a : Image MEB de lépidocrocite à l'état initial	

4. Expérience complémentaire

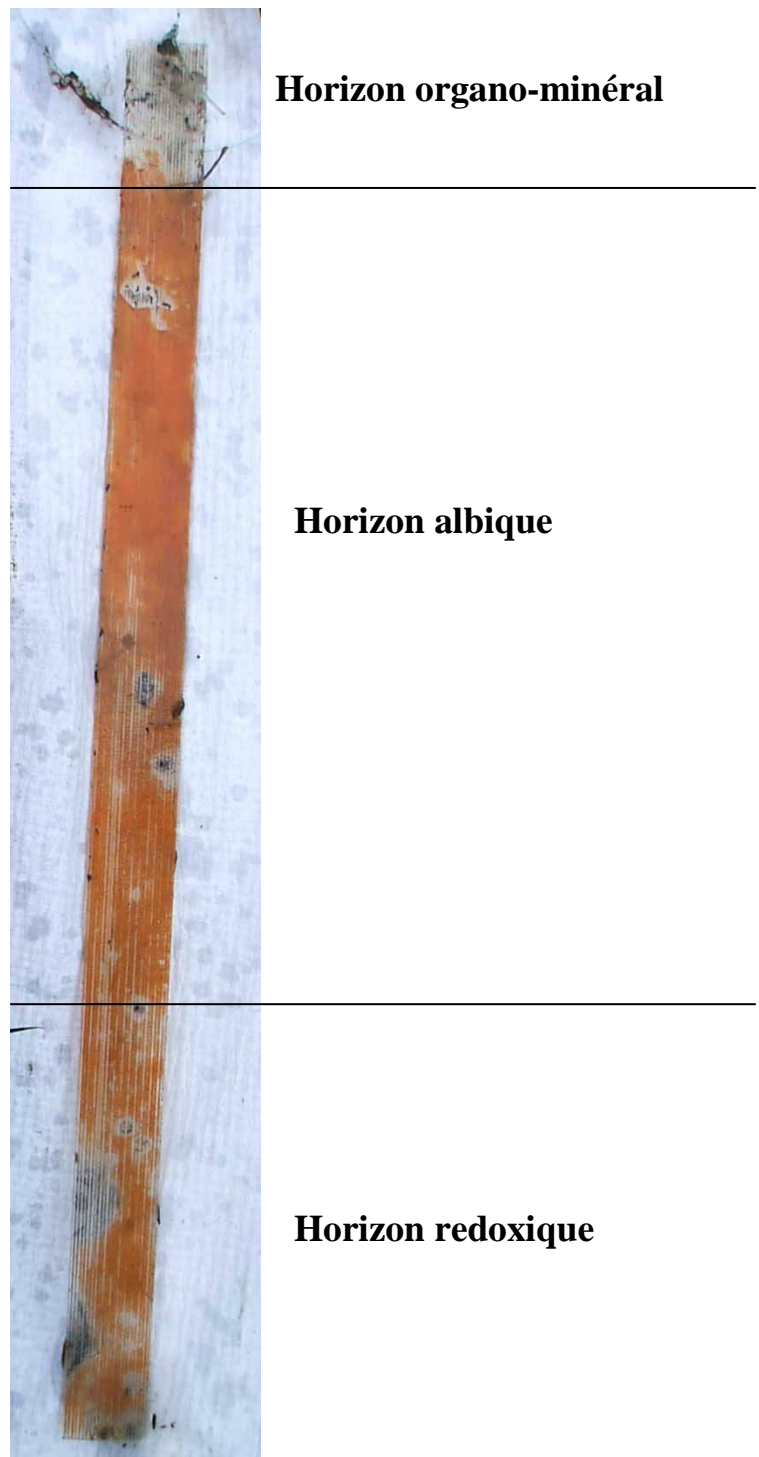


Figure 18 : Photo d'une plaquette longue de 40 cm recouverte de lépidocrocite pure incubée durant 5 mois dans le sol de la zone humide de Naizin

En parallèle à l'insertion des supports de 2x2 cm dans chaque horizon. Des plaquettes longues de 40 cm recouvertes de lépidocrocite ont été introduites verticalement dans le sol de

la zone humide de Naizin pendant 5 mois. La partie supérieure de la plaquette était donc en contact avec l'horizon organo-minéral et la partie inférieure avec les horizons albique et redoxique. La figure 18 montre les modifications survenues à sa surface. La partie située dans l'horizon organique, très claire indique que la lépidocrocite a été fortement solubilisée, la couleur noire est probablement due à des dépôts de particules organiques. La partie située dans les horizons sous-jacents indique une forte hétérogénéité du comportement des horizons eux-mêmes et entre eux. Ainsi des taches noires entourées d'une auréole plus claire mettent en évidence une dissolution et une néoformation minérale. La forme circulaire de ces taches est significative du développement de colonies bactériennes. Ces taches noires sont plus importantes et plus massives dans le haut de l'horizon redoxique. En fait, cet horizon correspond au niveau de battement nappe. Il subit donc très souvent des alternances de conditions redox. Les communautés bactériennes sont donc adaptées non seulement à l'oxydation du fer mais également à sa réduction, et donc très réactives. L'horizon albique lessivé homogène est moins réactif vis-à-vis du Fe. Des formations de rouilles vertes ont d'ailleurs été mises en évidence dans la partie supérieure de l'horizon redoxique (Bourrié et al., 1999).

A l'heure actuelle aucune analyse quantitative et minéralogique n'ayant été réalisée sur cette grande plaquette, la nature des précipités et les taux de dissolution générés ne sont pas encore connus.

5. Conclusions

Cette étude, qui a débuté il y a trois ans par la mise au point de systèmes expérimentaux novateurs et originaux, a abouti à la validation des techniques de supports recouverts d'oxyhydroxydes de Fe et des colonnes de sol anaérobie. La mise au point des supports permet l'étude *in situ* de la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe en conditions naturelles, c'est-à-dire directement au sein des horizons de sol. L'intérêt de cette technique est double. Elle permet d'acquérir des données quantitatives en fonction du temps mais également, en fonction des conditions du milieu : nature de la matrice du sol, flux d'eaux, conditions climatiques... Le deuxième intérêt de cette technique réside dans le fait que les oxyhydroxydes fixés sur les supports peuvent être facilement séparés de la matrice du sol. Les analyses minéralogiques peuvent alors être réalisées indépendamment de la matrice du sol, ce qui était, jusqu'à présent, impossible sans techniques séparatives (chimique ou physique) préalables.

Les expériences menées en colonne de sol anaérobie ont montré que les supports étaient tout à fait adaptés à l'étude de la réduction d'oxydes de Fe dopés en éléments. Les résultats mettent en évidence une forte dissolution des solides qui intervient par un processus d'altération de surface. La présence de biofilm bactérien et de colonies bactériennes indique que la dissolution est produite par voie biologique. Les conditions de réduction obtenues dans la colonne sont fortes aboutissant à des reprecipitation de sulfures de fer et probablement de magnétite. Les vitesses de dissolution obtenues sont plus rapides que les vitesses calculées sur le terrain ou que celles obtenues dans certaines expériences de laboratoire. Cette différence est probablement due à la complexation du Fe par les matières organiques du sol libérées par la réduction.

L'étude de terrain a fourni pour la première fois des données quantitatives de dissolution d'oxyde de fer *in situ* c'est-à-dire en tenant compte d'un grand nombre de variable pouvant intervenir sur le processus de dissolution réductrice dans le milieu naturel. Les taux de dissolution obtenus sont dépendants de la nature de la matrice du sol (dissolution plus importante dans l'horizon albique). Par contre, les vitesses calculées ne sont pas fondamentalement différentes des vitesses de laboratoire pour des expériences de dissolutions réductrices biologiques. L'observation des surfaces des supports au MEB et les analyses EDS montre que la matrice du sol influence le processus de dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer. En effet, il semble que dans des matrices riches en matière organique, la dissolution par voie biologique est le processus dominant et qu'elle aboutit à une forte dissolution des solides avec une reprecipitation plus faible de minéraux. On peut penser que, dans l'horizon organo-minéral, le Fe(II) libéré, se complexe à la matière organique dissoute de la solution de sol et ne peut donc plus, ou moins, reprecipiter sous une nouvelle forme minérale. Par contre, dans un horizon plus minéral et surtout plus réduit, la dissolution peut intervenir par voie biotique et abiotique (par exemple, réduction du Fe(III) par HS⁻) et aboutir à la néoformation de nouvelles phases de type sulfure ou magnétite. Cette reprecipitation semble assez significative pour influencer le calcul du taux de dissolution de l'oxyde.

Il est à noter également que des sulfures ont été identifiés dans chaque horizon de sol après un temps plus ou moins long d'incubation, alors que dans certains horizons des SO₄²⁻ étaient encore détectés dans la solution de sol. Ces expériences montrent donc que le sol a un comportement non homogène et que des réactions qui ont lieu à l'échelle du microsite ne sont pas identifiables par des analyses globales de la solution de sol.

IV. Rôle de la dynamique des matières organiques sur le transfert des éléments traces à l'interface sol/eau en milieu réducteur : Approche expérimentale (Thèse M. Grybos, Contrat de Plan Etat-Région Bretagne, ORE-Agrys)

La raison pour laquelle, la zone humide du Mercy-Naizin a été choisie comme site expérimental pour l'étude de la bioréduction du fer en condition naturelle, est liée au fait que le processus de réduction du Fe était bien identifié sur ce site et ceci depuis plusieurs saisons hydrologiques, via la mise en évidence d'augmentations saisonnières de la teneur en Fe dans la solution du sol. Or, les analyses effectuées sur la solution du sol de cette zone humide ont également mis en évidence, en période de hautes eaux, une synchronisation entre l'augmentation des teneurs en éléments traces, en fer total, en MOD (matière organique dissoute) et une chute du potentiel redox (Figure 19).

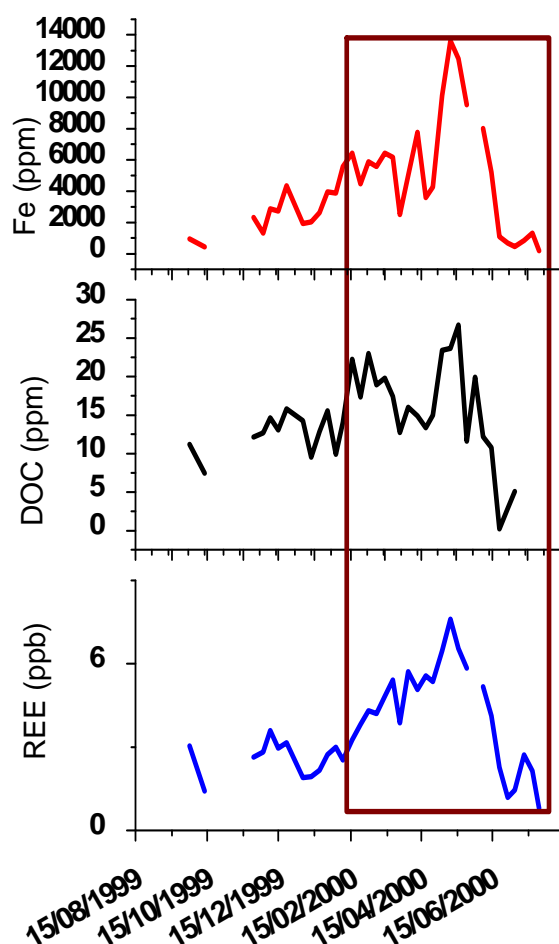


Figure 19 : Variation temporelle des concentrations en FeT, matière organique dissoute (MOD) et REE (REE) au cours d'un épisode de réduction dans le sol de la zone humide du Mercy-Naizin (Dia et al., 2000 ; Olivié-Lauquet et al., 2001).

Les matières organiques (MO), de par leurs compositions et structures, présentent un grand nombre de groupements fonctionnels de surface (carboxyliques, hydroxyles,

phénoliques....) très complexants vis-à-vis des éléments traces (Chiou et al., 1986 ; Cabaniss et Shuman, 1988 ; Frimmel et Huber, 1996 ; Kalbitz et Wenrich, 1998). Ces matières organiques, lorsqu'elles sont solubilisées, sont donc capables de jouer le rôle de vecteur d'éléments traces entre la phase solide et la solution. Cette solubilisation des MO peut être le fait de deux processus principaux. En effet, si les matières organiques sont de forts adsorbants des éléments traces, elles ont également la capacité de s'adsorber à la surface des minéraux chargés positivement, comme les oxyhydroxydes de Fe et Mn ou les argiles. Ainsi, si le pH de la solution augmente, la surface des solides devenant électronégative, ils repoussent la MO anionique qui se désorbe (Jardine et al., 1989 ; McKnight et al., 1992, Gu et al., 1994 ; Avena et Koopal, 1998 ; Khale et al., 2003). De même, si le potentiel redox de la solution diminue, les oxyhydroxydes de Fe et Mn se dissolvent par dissolution réductrice et les MO sont alors libérés dans la solution. Deux questions méritent donc d'être posées : a) la mobilité des matières organiques peut-elle être le facteur de contrôle de la mobilisation des éléments traces en milieu réducteur ? b) Par quels mécanismes la matière organique est-elle libérée dans les sols réduits ? En effet, les réactions de réductions successives, dans les sols saturés, induisent une chute progressive du potentiel redox mais aussi, une augmentation du pH de la solution par consommation de protons (Figure 12). Par conséquent, est-ce la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe sur lesquels la MO est adsorbée qui induit sa libération, ou est-ce l'augmentation du pH qui induit sa libération par désorption des surfaces minérales ?

La majorité des études conduites jusqu'ici sur la mobilisation des éléments traces en milieu réducteur, ont conclu que le processus responsable de la mobilisation des éléments traces était la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et Mn. D'ailleurs, bon nombre d'auteurs s'accordent à dire que les oxyhydroxyde de Fe et Mn sont les principales phases porteuses des éléments traces dans l'environnement. Cette conclusion souffre néanmoins d'un biais. En effet, la plupart de ces études n'ont pas pris en compte le facteur matière organique, soit, parce que la réduction était induite par un réducteur chimique organique (ascorbate de sodium, par exemple) soit, parce qu'elle était induite par voie bactérienne, grâce à l'ajout de matière organique facilement métabolisable par les micro-organismes (glucose, lactose...) (Tableau 13). L'utilisation de réducteur organique ou de carbone organique facilement métabolisable, exclut de suivre l'évolution des concentrations en matière organique dissoute (MOD) dans la solution.

Tableau 13 : Conclusions concernant les mécanismes de mobilisation des éléments traces, obtenues via des études de réduction de sols naturels ou de solides synthétiques.

Références	Réducteurs	Suivi de la MO	facteurs de contrôle des éléments traces
Francis et Dodge, 1990	Bactéries	Impossible, ajout de glucose	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Chuan et al., 1996	Bactéries autochtones O ₂ /N ₂	Non	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Niinae et al., 1996	Thiosulfate d'ammonium Sulfite d'ammonium	Non	Réduction chimique des oxyhydroxydes de Fe
Martinez et McBride, 1998	Bactéries autochtones	Impossible, ajout de glucose	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Charlatchka et Cambier, 2000	Bactéries autochtones ajout glucose	Impossible, ajout de glucose	Réduction biologique des oxyhydroxydes Fe
Davranche et Bollinger, 2000a b	Hydroxylamine Ascorbate de sodium	Non et impossible réducteur organique	Réduction chimique des oxyhydroxydes Fe
Cao et al., 2001	O ₂ /N ₂	Non	Réduction des oxyhydroxydes de Fe
Zachara et al., 2001	Bactérie indigène : <i>Shewanella putrefaciens</i>	Impossible, ajout de Lactate	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Kashem et Singh, 2001	Bactéries autochtones	Non	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Quantin et al., 2001, 2002a-b	Bactéries autochtones	Impossible, ajout de glucose	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Green et al., 2003	Bactéries autochtones	Non	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Peltier et al., 2003	Bactéries autochtones	Non	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Ma et Dong, 2004	Bactéries autochtones	Non	Réduction biologique des oxyhydroxydes de Fe
Chatain et al., 2005	Ascorbate de sodium Borohydrure de sodium	Non et impossible réducteur organique	Réduction chimique des oxyhydroxydes de Fe

Dès lors, afin de séparer et de quantifier le rôle respectif de la dissolution réductrice des oxyhydroxyde de Fe et la desorption de la MO sur les teneurs en éléments traces dans la solution un protocole d'expérimentations couplées a été mis en place au laboratoire. Il s'avère, en effet, impossible de répondre à ces questions par le biais de suivis chimiques temporels de terrain de la solution de sol puisque les deux mécanismes se produisent de manière synchrone. Pour pouvoir étudier l'impact réel de l'un ou de l'autre, il faut être capable de les isoler les uns des autres et d'en forcer les effets.

Par le biais du protocole d'expériences couplées, il a donc été possible d'identifier, à la fois, le mécanisme responsable de la mobilisation des MO et l'impact réel de cette MO, selon sa nature, sur la mobilisation des éléments traces dans les sols réduits et saturés.

1. Méthodologie expérimentale

Le protocole expérimental suivi est basé sur le couplage a) d'expériences dans lesquelles les processus de dissolution réductrice et de désorption de MO ont été induits simultanément, et b) des expériences où seule la dissolution ou la désorption a été provoquée. Le tableau 14 décrit les conditions expérimentales utilisées afin d'induire chaque mécanisme spécifique. A ces expériences ont été ajoutées des expériences permettant de quantifier une éventuelle minéralisation ou décomposition de la matière organique dans nos expériences (expériences aérobies, biotiques ou abiotiques à différents pH).

Chaque expérience a été réalisée en réacteur d'incubation de sol relié à une console de commande ADAGIO (Guerin, Biolafitte) permettant la mesure et la régulation en continu de la température, du pH, du potentiel redox (Eh) et du flux d'azote (Figure 20). Dans les expériences à pH constant, la régulation est effectuée par ajout automatique de NaOH ou HCl. Un agitateur en téflon est utilisé pour homogénéiser la suspension et empêcher la décantation des particules de sol. Toutes les expériences sont réalisées à 30°C en enceinte thermo-régulée. Les expériences de réduction s'effectuent en flux continu d'azote (0.2 L.min⁻¹).

Tableau 14 : Conditions expérimentales et mécanismes spécifiques induits en conséquence.

Expérience	N ₂	pH	Stérilisation	Réactifs	Mécanismes
Réduction biologique	X	Libre	-	-	Dissolution réductrice Désorption de la MO
Réduction biologique pH contrôlé	X	5.5 (HCl, 0.5N)	-	-	Dissolution réductrice
Aérobie à pH 7	-	7 (NaOH, 0.5N)	-	-	Désorption de la MO Minéralisation de la MO
Aérobie abiotique à pH 7		7 (NaOH, 0.5N)	NaN ₃		Désorption de la MO
Aérobie à pH 3	-	3 (HCl, 0.5N)	-	-	Désorption des éléments traces
Aérobie à pH 5.5	-	5.5 (HCl, 0.5N)	-	-	Minéralisation de la MO
Aérobie abiotique à pH 5.5	-	5.5 (HCl, 0.5N)	NaN ₃	-	MO échangeable
Réduction chimique	X	3	NaN ₃	Hydroxylamine	Dissolution réductrice

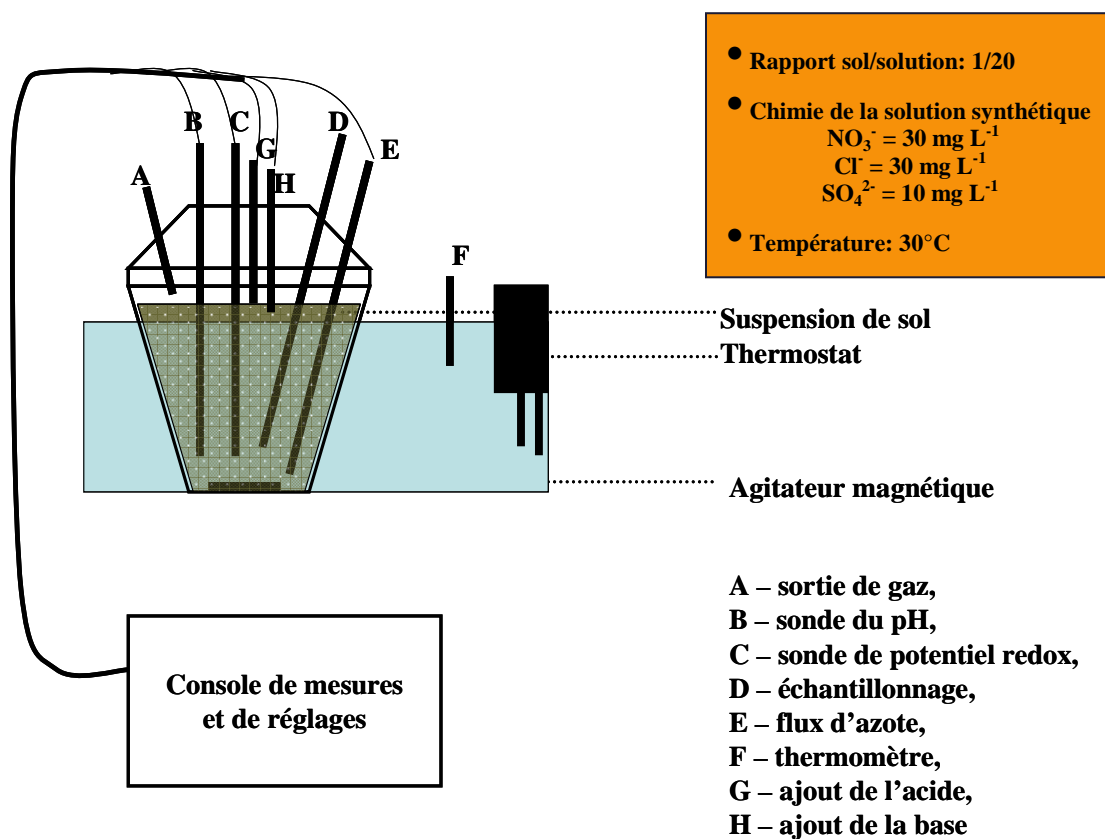


Figure 20 : Réacteur d’incubation de sol

Ces expériences en réacteur d’incubation ont été réalisées à l’aide d’un échantillon de sol correspondant à l’horizon organo-minéral de la zone humide du Mercy-Naizin (Figure 7). Ce sol subit régulièrement des alternances redox et la communauté bactérienne qui le constitue, a donc la capacité d’induire des processus de dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe. La composition en éléments majeurs de ce sol est donnée dans le tableau 5. Enfin, la solution utilisée pour la suspension est une solution synthétique dont la composition chimique correspond à la composition de l’eau de recharge automnale de la nappe de la zone humide du Mercy-Naizin (Figure 20).

2. Démarche expérimentale couplée

Le couplage des différentes expériences a été réalisé de façon à répondre à deux questions, a) quel est le mécanisme responsable de la mobilisation des MO dans un sol réduit ? Et b) la mobilisation de la MO est-elle responsable de la mobilisation des éléments traces ? La démarche suivie est illustrée dans la Figure 21 a et b.

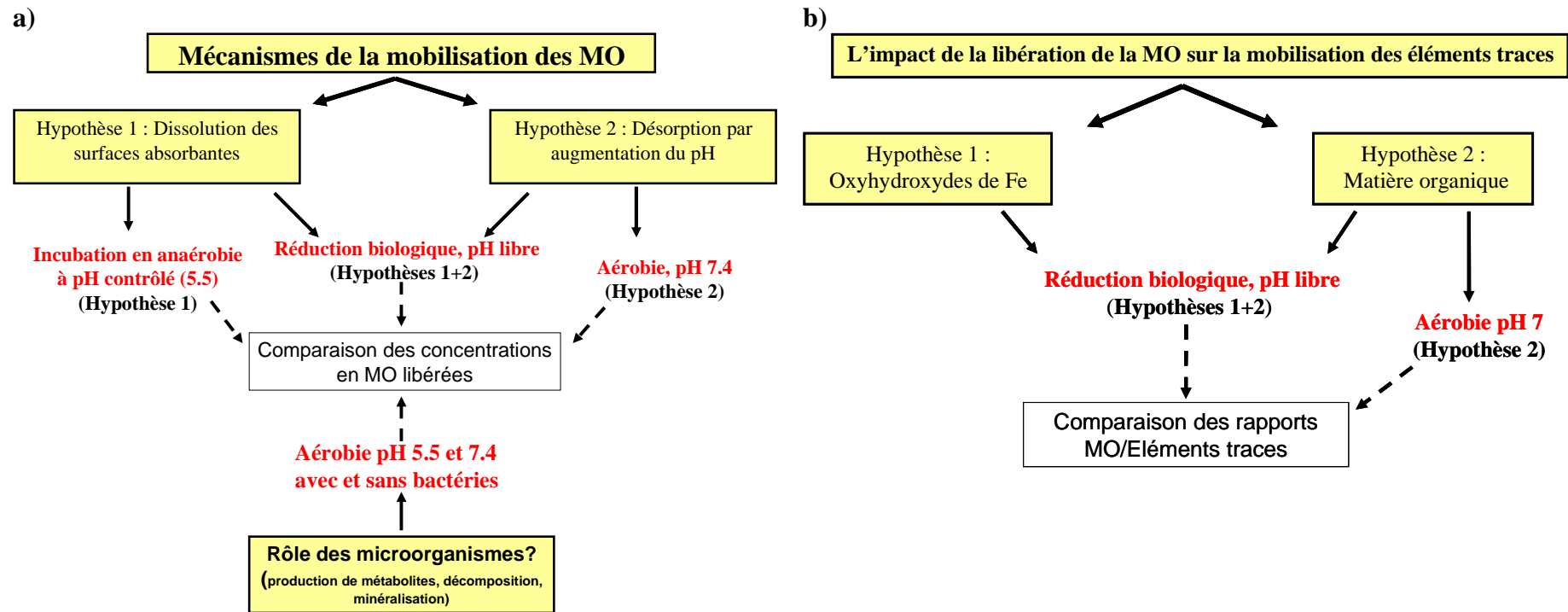


Figure 21 : Démarche expérimentale suivie afin de répondre aux deux objectifs fixés dans l'étude, a) mécanismes responsables de la mobilisation de la MO et b) rôle de la mobilité de la MO sur la mobilité des éléments traces.

3. Mécanisme responsable de la libération de la matière organique en milieu réducteur (Grybos et al., 2008, en révision)

Cette partie de l'étude repose donc sur l'exploitation couplée de trois principaux types d'expériences (1) une expérience de réduction biologique à pH libre, correspondant aux conditions de terrain où la dissolution réductrice et désorption de MO se produisent simultanément, (2) une expérience anaérobie à pH 5,5 où le processus activé est la dissolution réductrice seule, enfin (3) une expérience aérobie à pH 7, où le processus activé est la désorption de MO. Les résultats obtenus pour chacune de ces expériences sont illustrés dans les Figures 22, 23, 24.

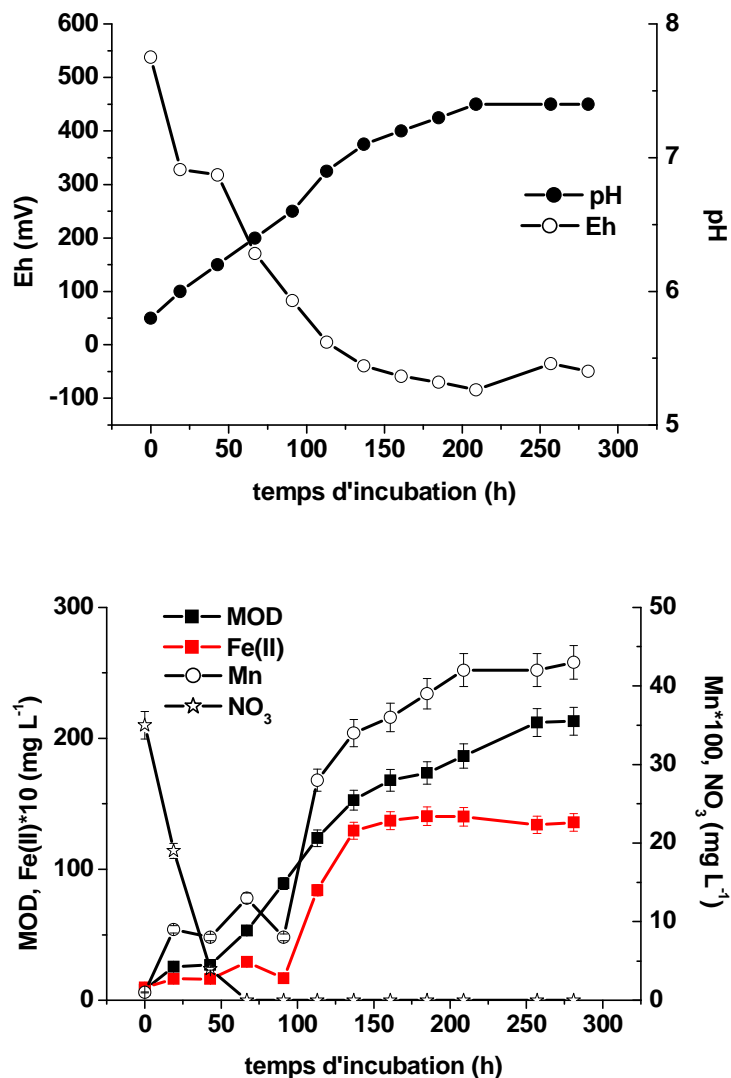


Figure 22 : Variations temporelles du pH, Eh (les valeurs de Eh sont données par rapport à ESH), des concentrations en MOD (matière organique dissoute), Fe, Mn et NO₃⁻ dans l'expérience de réduction biologique à pH libre du sol organique de la zone humide du Mercy-Naizin.

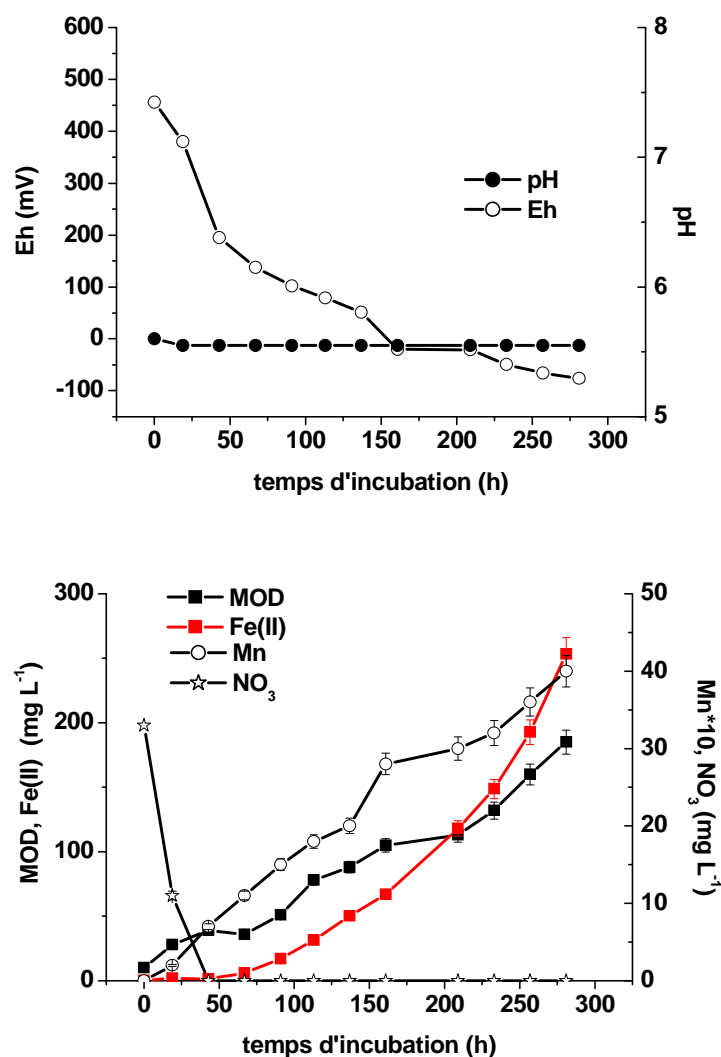


Figure 23 : Variations temporelles du pH, Eh (les valeurs d'Eh sont données par rapport à ESH), des concentrations en MOD (matière organique dissoute), Fe, Mn et NO_3^- dans l'expérience de réduction biologique à pH contrôlé (pH= 5,5) du sol organique de la zone humide du Mercy-Naizin.

Les variations temporelles de pH et de Eh obtenues pour l'expérience de réduction biologique à pH libre montrent une augmentation du pH (5,5 à 7) concomitante à celle du Eh (Figure 22), correspondant à l'évolution typique rencontrée lors des séquences de réduction dans les sols saturés (Figure 12). L'Eh se stabilise autour d'une valeur de -50 mV après 280h d'incubation, valeur correspondant à l'Eh critique de réduction du fer dans les sols réduits (Gotoh et Patrick, 1974 ; Patrick et Henderson, 1981 ; Patrick et Jugsunjinda, 1992). Les variations de pH et Eh confirment le fait que dissolution réductrice et désorption des MO sont tous deux activées dans cette expérience. Le suivi des variations temporelles de la composition de la solution montre, quant à lui, qu'après une chute des nitrates correspondant à un processus de dénitrification, la réduction des oxyhydroxydes de Mn est activée suivie par

une libération simultanée du Fe (II) et de la MOD (Figure 18). Le Fe(II) atteint une valeur d'équilibre de 14 mg.L^{-1} et la MOD de 213 mg.L^{-1} .

Dans l'expérience de réduction à pH 5,5, malgré la stabilisation du pH, l'Eh chute régulièrement jusqu'à atteindre la valeur de -75 mV après 280 h d'incubation, confirmant la mise en place d'un processus de réduction (Figure 23). Le suivi temporel de la composition de la solution montre que rapidement les concentrations en Mn et MOD augmentent de façon régulière pour le Mn, et lentement puis rapidement après 75h pour la MOD. La concentration en Fe(II), quant à elle, augmente seulement à partir de 75h. Dans cette expérience, il est important de noter que l'équilibre n'est jamais atteint. Le fait de fournir, de façon constante, des protons à la solution pour maintenir le pH à 5,5, déplace les réactions dans le sens de la réduction et empêche la mise en place d'un équilibre. Dans cette expérience, seule la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe est activée, celle-ci va donc nous permettre d'estimer la quantité de MOD libérable par ce mécanisme. Cependant, dans le but de pouvoir comparer ces résultats à ceux de l'expérience à pH libre et parce qu'aucun équilibre n'est atteint, la concentration en MOD est donnée pour une valeur de Fe(II) de 14 mg.L^{-1} (concentration à l'équilibre de l'expérience à pH libre). Elle correspond à 46 mg.L^{-1} . On peut noter, d'ores et déjà, que lorsque la dissolution réductrice seule est activée, la concentration en MOD libérée est bien inférieure à celle obtenue pour l'activation simultanée de la dissolution et de la désorption (203 mg.L^{-1}).

Dans l'expérience aérobie à pH 7,4, la concentration en solution de la MOD augmente très rapidement au cours des 25 premières heures, puis plus lentement jusqu'à atteindre un équilibre pour une valeur de 144 mg.L^{-1} (Figure 24).

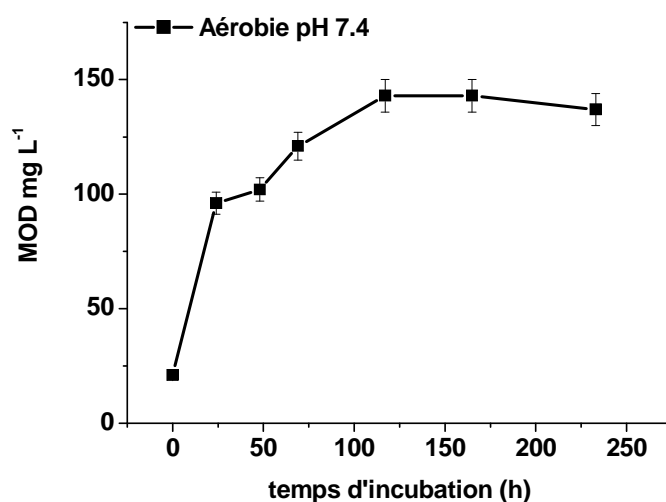


Figure 24 : Variations temporelles de la concentration en MOD dans l'expérience d'incubation aérobie à pH 7,4 du sol organique de la zone humide du Mercy-Naizin

Grâce aux concentrations en MOD obtenues dans ces trois expériences, il a été possible de calculer le pourcentage de MOD libérée par chaque processus chimique à savoir la part inhérente à la désorption et celle inhérente à la dissolution réductrice. Pour cela, nous avons estimé que la concentration libérée dans l'expérience de réduction à pH libre correspondait à 100% de la MOD mobilisable dans un sol réduit saturé. La méthodologie et les résultats sont présentés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Calcul du pourcentage de MO libérée dévolue à la dissolution réductrice ou à la désorption dans le sol organique de la ZH du Mercy-Naizin en condition anaérobie.

Expériences et Processus chimiques	Concentration en MOD libérée (mg.L ⁻¹)	Pourcentages correspondants
Réduction biologique, pH libre : • Dissolution réductrice • Désorption des MO	213 mg L ⁻¹	100% ^a
Réduction biologique, pH 5,5 : • Dissolution réductrice	46 mg.L ⁻¹	22 % ^b
Aérobie, pH 7,4 : • Désorption des MO	144 mg.L ⁻¹	67 % ^b

a : 100% en considérant que 213 mg.L⁻¹ est la concentration maximale libérable lorsque les deux mécanismes sont activés simultanément.

b : les pourcentages correspondent à la part de la concentration libérée dans l'expérience par rapport aux 213 mg.L⁻¹ de l'expérience de réduction à pH libre.

Ces calculs estiment donc que dans le sol organique de la zone humide du Mercy-Naizin en période de réduction, 22 % de la MO libérée sont dus à la dissolution réductrice et que 67% sont dus à la désorption de la MO des surfaces minérales par augmentation du pH. Cependant, si l'on fait la somme des 22 et 67 % on n'obtient que 89 %, il manque donc 11% de MOD par rapport à l'expérience de réduction biologique à pH libre. La différence de MOD peut être le fait de deux autres processus, dont il a été peu question jusqu'à présent. Il s'agit de la minéralisation de la matière organique et/ou de la production de métabolites par les bactéries (Christ et David, 1996). Des études récentes ont montré que la production de métabolites microbiens pouvait représenter une part importante de la matière organique dissoute dans les solutions de sol (Kalbitz et al. 2000). Pour estimer l'impact de ces deux processus, deux types d'outils ont été utilisés. Tout d'abord le suivi du SUVA qui représente l'absorbance UV à 254 nm d'un échantillon d'eau normalisé à la concentration en DOC (dissolved organic carbon). Le SUVA permet d'estimer le taux d'aromaticité des molécules organiques dans les eaux, selon la relation suivante :

$$\% \text{aromaticité} = 6.52 * \text{SUVA} + 3.63 \quad (\text{Weishaar et al., 2003}).$$

On estime que les molécules aromatiques de type substances humiques ont un pourcentage d'aromaticité autour de 35 % contre 16% pour les métabolites bactériens. Le deuxième outil

est la comparaison des concentrations en MOD libérées lors d'expériences de désorption biotiques et abiotiques (communautés bactériennes éliminées par ajout d'azide de sodium, NaN_3) à pH 5,5 et 7,4.

La figure 25 montre très clairement que les % d'aromaticité des MO libérées dans chaque expérience ont des valeurs comprises entre 22 et 40 %, correspondant à des molécules aromatiques de type substances humiques et non pas à des métabolites bactériens. Les valeurs les plus faibles sont obtenues soit, pour les expériences réalisées à pH 5,5 soit pour les expériences débutant à pH 5,5. Cette valeur de pH n'est pas une valeur favorable à la désorption de la matière organique, généralement favorisée à pH plus basique (Avena et Koopal, 1998). La MOD libérée correspond donc à une matière organique facilement échangeable probablement plus hydrophile et moins aromatique. Ces résultats permettent donc d'éliminer l'hypothèse de la production significative de métabolites microbiens pour expliquer la différence de 11 %.

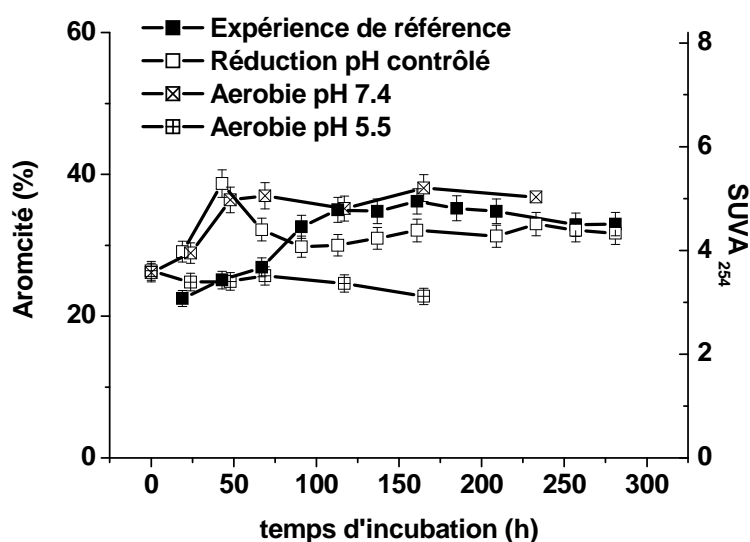


Figure 25 : Variations temporelles du SUVA et du % d'aromaticité des MOD libérées dans chacune des expériences.

La figure 26 montre que la concentration en MOD libérée chute drastiquement en milieu biotique, ce qui indique qu'effectivement un processus de minéralisation de la MOD est activé en présence de bactérie. Ce résultat met en évidence une sous-estimation des concentrations libérées dans l'expérience aérobie à pH 7,4 utilisée pour estimer les concentrations en MOD libérées par désorption des MO des surfaces minérales. Si l'on estime donc que 30 % des MOD libérées ont été minéralisés par la flore bactérienne dans l'expérience aérobie à pH 7,4, on peut donc recalculer une concentration effective réellement

due à la désorption de $187,2 \text{ mg.L}^{-1}$ qui correspond à 88 % des MOD libérées lorsque les mécanismes de dissolution réductrice et désorption sont activés simultanément. Cependant, si l'on fait la somme des 88% libérés par désorption et des 22 % libérés par dissolution, un total de 110% est obtenu.

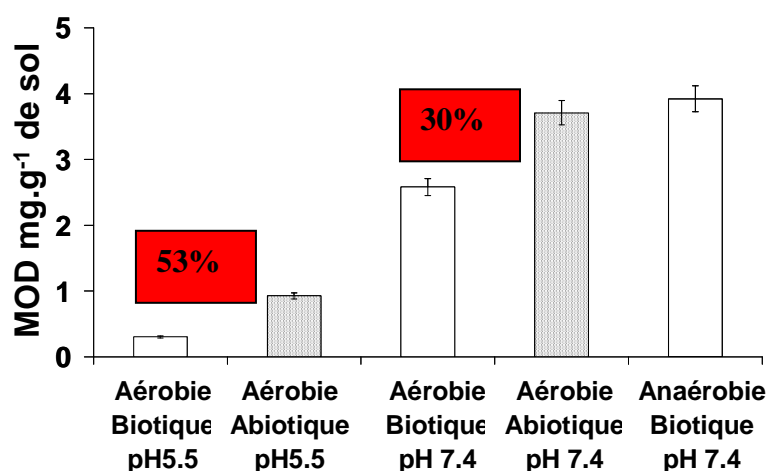


Figure 26 : Comparaison des concentrations en MOD libérées par g de sol dans des expériences biotiques et abiotiques de désorption réalisées au même pH en conditions aérobie et anaérobie. Les rectangles rouges correspondent aux différences (en %) entre les expériences biotique et abiotique réalisées à un même pH.

En conclusion de cette étude, on peut donc estimer que dans le sol en anaérobie, la mobilisation de la MO dans la solution de sol est due en majorité à un processus de désorption, c'est-à-dire à une augmentation de pH, à hauteur de 67 à 88 %. La dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer, quant à elle, participe à la libération de la MO à hauteur de 22%. Les bactéries, dans ce contexte, n'ont qu'un rôle de catalyseur, elles ne contribuent pas ou très peu par leur activité métabolique au compartiment MOD lequel est constitué majoritairement de substances humiques.

4. Estimation de l'impact du transfert de la MO sur la mobilité des éléments traces en milieu réducteur (Grybos et al., 2007)

Après avoir montré que la désorption et donc la variation de pH était à l'origine de la libération des MO dans la solution de sol en milieu anaérobie, cette deuxième partie va tenter d'établir quel est, de la mobilisation de la MO par desorption ou de la réduction des oxydes de Fe, le mécanisme responsable de la mobilisation des éléments traces dans un tel milieu. Cette étude repose sur le couplage des résultats obtenus dans les expériences de réduction biologique à pH libre et de desorption aérobie de la MO à pH 7. Les éléments traces étudiées sont le Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Th, U, et les REE (REE, rare earth elements).

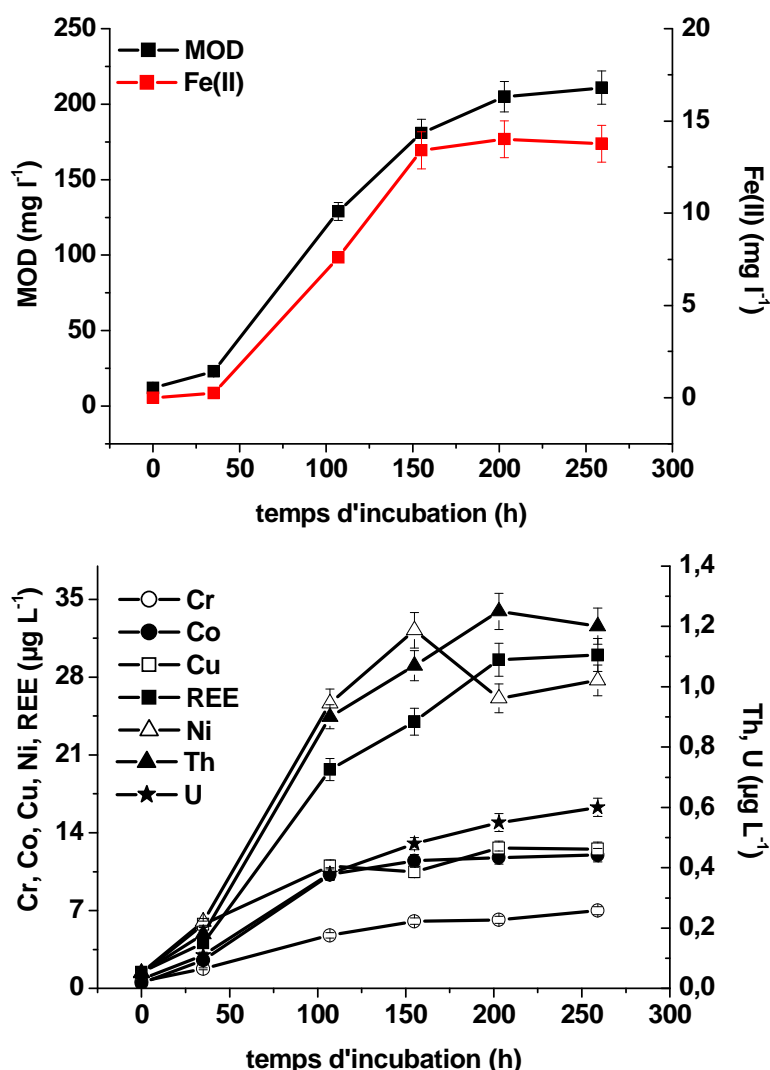


Figure 27 : Variations temporelles des concentrations en MOD, Fe(II) et éléments traces dans l'expérience de réduction biologique à pH libre du sol organique de la ZH du Mercy-Naizin.

La figure 27 illustre le suivi des concentrations en MOD, Fe (II) et éléments traces dans l'expérience de réduction biologique à pH libre. Fe(II) et MOD sont libérés de façon concomitante dans la solution pour atteindre une concentration à l'équilibre de 208 mg.L⁻¹ pour la MOD et 14 mg.L⁻¹ pour le Fe(II) après 260 h d'incubation. Cette solubilisation est accompagnée d'une forte libération d'éléments traces du début jusqu'à la fin de l'expérience. Ainsi, la concentration du Co en solution augmente d'un facteur 35, celle du Th, Ni, REE et U d'un facteur 20 et enfin celle du Pb, Cr et Cu d'un facteur 10. Trois phases de libération peuvent être observées : (1) une phase lente entre 0 et 35h, (2) une phase rapide entre 35 et 150h quand la dissolution du Fe est couplée à la libération de MOD et enfin (3) à nouveau une

phase lente entre 150h jusqu'à la fin de l'expérience correspondant à la stabilisation de la dissolution du Fe et à la poursuite de la mobilisation de la MOD.

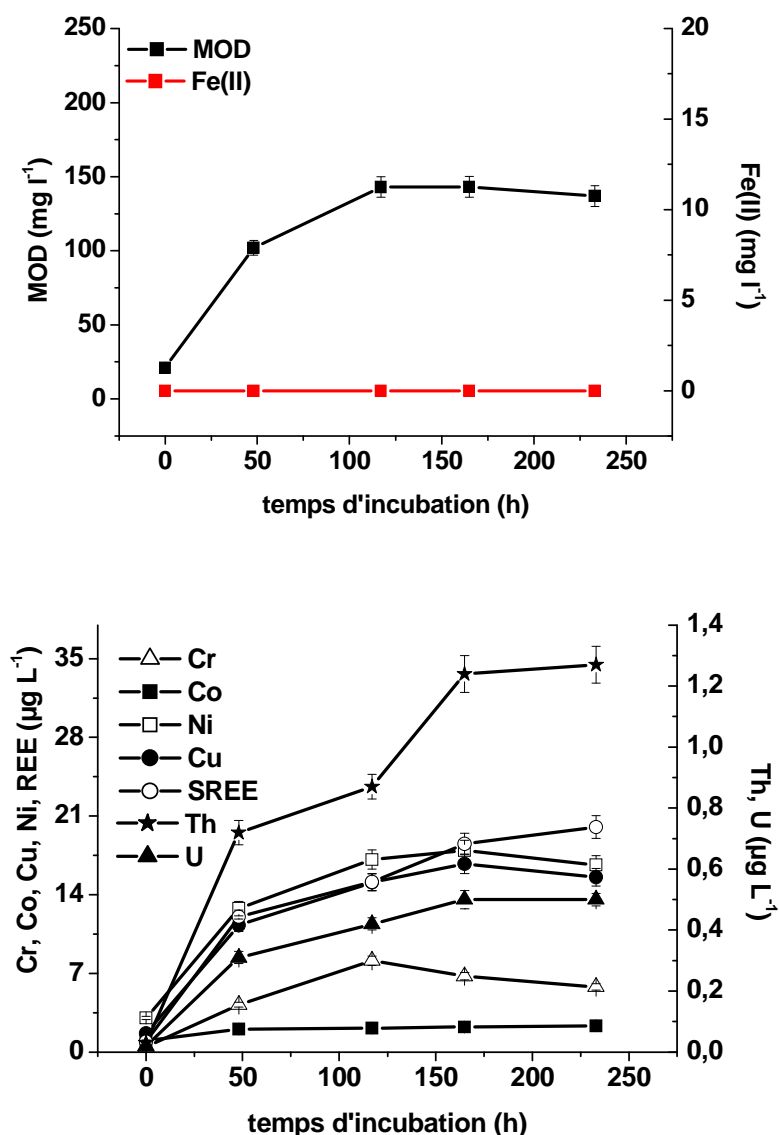


Figure 28 : Variations temporelles des concentrations en MOD, Fe(II) et éléments traces dans l'incubation aérobie à pH 7 du sol organique de la ZH du Mercy-Naizin.

Le suivi de la concentration en MOD dans l'incubation aérobie à pH 7 montre une augmentation importante correspondant à une libération par désorption des surfaces minérales (Figure 28). La concentration à l'équilibre des MOD atteint une valeur de 143 mg.L⁻¹. Le suivi du Fe(II) indique qu'aucun processus de réduction ne s'est produit dans l'expérience (concentration en Fe(II) = 0). Les concentrations en éléments traces augmentent également, d'un facteur 50 pour le Th, 15 pour le Cr, Pb, U, 20 pour les REE, 10 pour le Cu, 6 pour le Ni et 2 pour le Co. Il est à noter que ces facteurs d'augmentation sont différents des facteurs obtenus dans l'expérience de réduction à pH libre en terme de valeurs mais également en

fonction des éléments considérés. Dans cette expérience, la MO peut donc être considérée comme l'unique source d'éléments traces dans la solution. D'autant plus que, la solubilisation des cations n'est pas favorisée de pH neutre à basique. En effet, les surfaces des solides minéraux que ce soit les argiles ou la plus part des oxyhydroxydes de Fe et Mn sont alors chargées négativement, et ont donc une forte capacité à adsorber (ou même réadsorber) les cations de la solution (Stumm et Morgan, 1996). Seules, les espèces anioniques sont libérées dans la solution à de telle valeur de pH, étant désorbées et repoussées des surfaces minérales négatives. Dans cette expérience, les éléments traces sont donc libérés et maintenus dans la solution du sol sous une forme complexée à un ligand anionique, lui-même libéré dans la solution à pH 7. Dans les conditions expérimentales de l'étude, la MO qui est déprotonée et qui présente une forte affinité pour les cations, représente ce ligand (Cabaniss et Shuman, 1988, Frimmel et Huber, 1996 ; Kalbitz et Wenrich, 1998, Avena et Koopal, 1998).

Grâce à cette expérience, un rapport élément trace /MO, appelé R_{pH7} et correspondant à la teneur en éléments traces libérée uniquement par la mobilisation de la MO a pu être calculé. Ce rapport a ensuite été comparé au rapport éléments traces/MO de l'expérience de réduction à pH libre, noté R_{red} , afin de déterminer quelle était la source exacte des éléments libérés dans cette expérience dans laquelle désorption de la MO et réduction du Fe sont activés simultanément. La comparaison de ces rapports permet d'émettre plusieurs hypothèses. Si pour un élément donné :

- $\frac{R_{pH7}}{R_{red}} = 1$ la source de l'élément est la MO
- $\frac{R_{pH7}}{R_{red}} << 1$ la source de l'élément est les oxyhydroxydes de Fe
- $\frac{R_{pH7}}{R_{red}} < 1$ la source est à la fois la MO et les oxyhydroxydes de Fe
- $\frac{R_{pH7}}{R_{red}} > 1$ la mobilisation de l'élément est affectée par un autre processus (réadsorption, précipitation)

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 16. La comparaison des rapports permet de conclure que les REE sont principalement liées à la matière organique dans le sol incubé. Des études récentes menées sur la spéciation des REE dans les eaux de surface ou les eaux des sols tendent vers les mêmes conclusions (Tang et Johannesson, 2003 ; Pourret et al., 2007 a et b). La source de Co est majoritairement représentée par les oxyhydroxydes de Fe (Tableau 16). Le rapport indique que 28 % du Co est lié à la MO contre 82% aux oxyhydroxydes de Fe. Le Ni, quant à lui, est à la fois lié à la matière organique et aux oxyhydroxydes de Fe. Plusieurs auteurs ont montré que le Ni pouvait être coprécipité (substitué) dans la structure

des oxyhydroxydes de Fe et libéré par dissolution réductrice de ces derniers (Francis et Dodge, 1990 ; Martinez et McBride, 1998 ; Zachara et al., 1998). Cependant, les résultats obtenus dans le tableau 16 suggère que 85 % du Ni est lié à la MO contre 15 % aux oxyhydroxydes de Fe. La source de Ni reste donc majoritairement la MO.

Tableau 16 : Rapports élément trace libéré/MOD dans l'expérience aérobie à pH7, R_{pH7} et dans l'expérience de réduction à pH libre, R_{red} .

Eléments traces	$\frac{R_{pH7}}{R_{red}}$
Cr	1,39
Co	0,28
Ni	0,85
Cu	1,93
Th	1,53
U	1,32
REE	0,99
$\frac{R_{pH7}}{R_{red}} = 1$, source : MO	REE
$\frac{R_{pH7}}{R_{red}} \ll 1$, source : oxyhydroxydes de Fe	Co
$\frac{R_{pH7}}{R_{red}} < 1$, source : MO + oxyhydroxydes de Fe	Ni
$\frac{R_{pH7}}{R_{red}} > 1$, libération affectée par un autre processus	Cr, Cu, Th, U

Le Cr, Cu et U montrent des rapports $\frac{R_{pH7}}{R_{red}} > 1$ suggérant un déficit de ces éléments dans l'expérience anaérobie à pH libre par rapport aux quantités de MO libérés. Seul un mécanisme de précipitation ou readsorption pourrait expliquer un tel déficit. Ces trois éléments sont des éléments redox sensibles qui auraient pu être réduits dans l'expérience anaérobie. Pour vérifier cette hypothèse, des diagrammes Eh-pH ont été recalculés à 30°C (température de l'expérience de réduction biologique). Les diagrammes sont présentés dans la Figure 29.

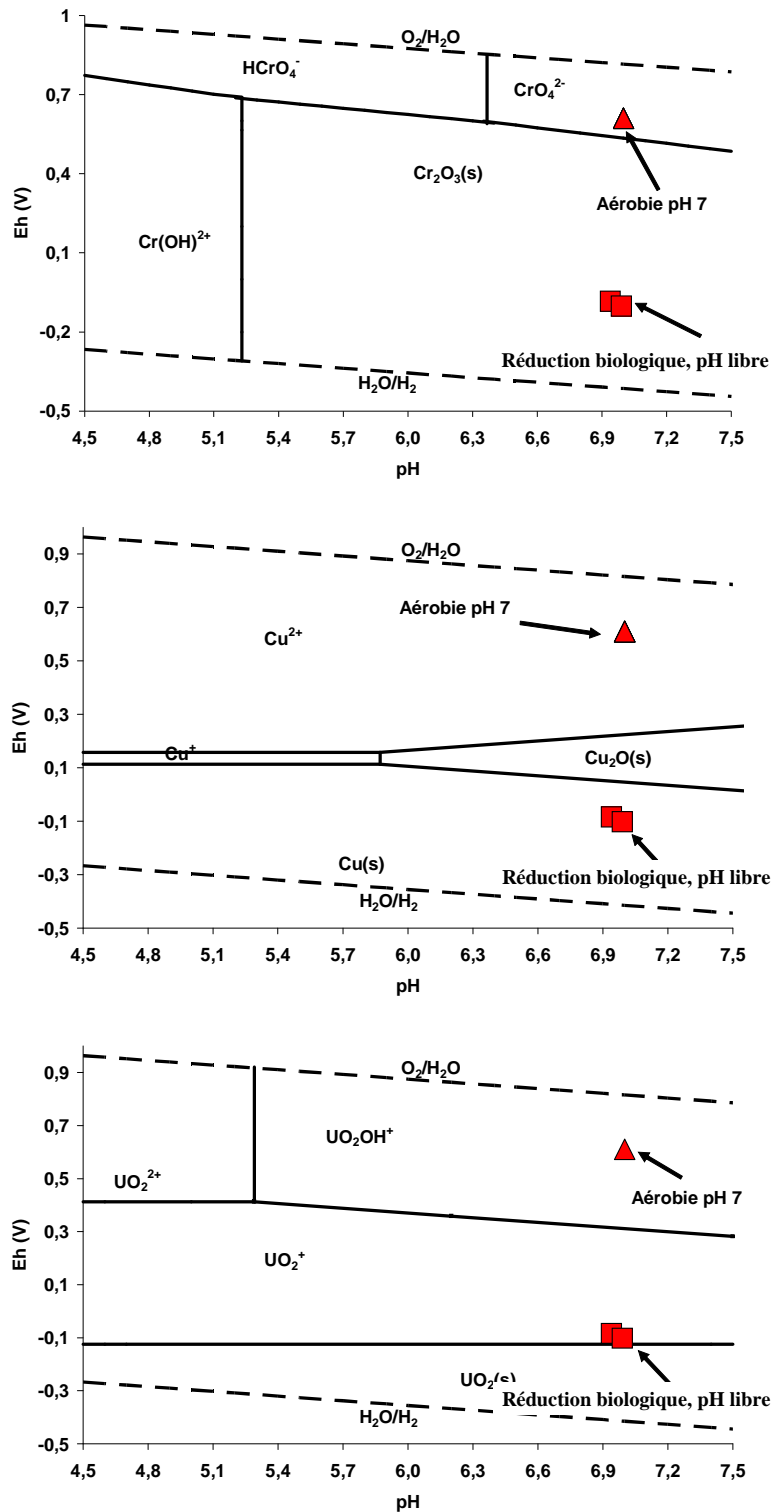


Figure 29 : Diagramme Eh/pH des systèmes Cr-O-H₂O, Cu-O-H₂O et U-O-H₂O à 30°C.

Il apparaît très clairement que, dans les conditions de l'expérience de réduction à pH libre (carrés), le Cr, le Cu et l'U sont sous forme solide suite à un changement de degré d'oxydation rendu possible par la chute du potentiel redox alors qu'ils étaient sous forme ionique, complexés ou non dans l'expérience aérobie à pH7 (triangles), (Figure 25).

Cependant, les diagrammes Eh-pH ne permettent pas de savoir si oui ou non ces trois éléments sont sous forme complexés à la MO puisque celle-ci n'est pas prise en compte dans de tel diagramme. La question se pose alors de savoir si la complexation de ces espèces redox-sensibles par la MO n'aurait pas du inhiber leur réduction. Peu de données existent sur le rôle de la complexation organique sur l'inhibition de la réduction des éléments redox-sensibles. On sait toutefois que dans l'industrie nucléaire, les ligands organiques sont utilisés pour stabiliser l'état redox des éléments (Al Mahamid et al., 1995, 1996 ; Reed et al., 1998). Reiller et al. (2005) ont par ailleurs mis en évidence par des calculs de modélisation (CNM, charge neutralisation model), que l'U(VI) complexé à de fortes concentrations d'acide humique (100mg.L^{-1}) ne serait réduit en U(IV) que pour des valeurs de $Eh < -20\text{mV/ESH}$, c'est-à-dire pour des valeurs très inférieures à celles obtenues à la fin de l'expérience anaérobie. Si l'on se reporte à ces résultats, la source d'U dans nos expériences ne serait donc pas la MO puisque celle-ci inhiberait sa réduction mais plus vraisemblablement les oxydes de Fe réduits. La même remarque vaut probablement pour le Cu et le Cr qui pourraient donc eux aussi les oxyhydroxyde de Fe pour source.

Le Th ne présente pas de comportement redox, seule une réaction de réadsorption sur des phases minérales ou même sur les oxyhydroxydes non dissous en conditions réductrices permettrait d'expliquer son comportement. Reiller et al., (2002) ont montré que, pour des pH supérieurs à 7, l'adsorption du Th à la surface des oxyhydroxydes de Fe est favorisée par rapport à la complexation organique. Ainsi, à la fin de l'expérience de réduction à pH libre, lorsque le pH atteint une valeur proche de 7, le Th a la possibilité soit, si il était sous forme libre, de se réadsorber à la surface des minéraux soit, de se décomplexer de la MO et de s'adsorber sur ces mêmes surfaces. Pourquoi cette réadsorption n'aurait-elle lieu qu'en milieu anaérobie ? En condition anaérobie, une augmentation de la CEC (capacité d'échange cationique), due à la solubilisation des oxyhydroxydes de Fe et de Mn recouvrant les argiles, est observée (Kostka et al., 1999 ; Favre et al., 2002 ; Stucki et al., 2002). Cette augmentation de charge négative peut expliquer la réadsorption préférentielle du Th tétravalent en milieu anaérobie par rapport au milieu aérobie.

En conclusion, ce travail a permis de montrer que si les processus de dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe sont importants dans le contrôle de la mobilité des éléments traces à l'interface sol/solution, la majorité des transferts se fait via les processus de transfert de MO. Une majorité d'éléments traces est en effet libérée dans la solution sous

forme de complexes organiques labiles. La libération de la MO représente donc un facteur essentiel de mobilisation des éléments en milieu réducteur. Ce travail met en évidence l'absolue nécessité de prendre en compte les teneurs en MOD et leur évolution dans toutes les études de mobilisation des éléments traces dans le milieu naturel.

5. Conclusions

Ce travail a montré que la matière organique était libérée dans la solution par un processus de désorption provoqué par l'augmentation de pH induite par les réactions redox. Dans les sols hydromorphes, la source de MO est donc multiple puisqu'elle est constituée par toutes les surfaces solides capables d'adsorber les molécules organiques comme les oxyhydroxydes de Fe et Mn, les argiles, la silice... Cette multiplicité aura probablement un impact sur la nature, la composition et les propriétés de la MO libérée (Hagedorn et al., 2000). Des études d'adsorption de MO sur différentes phases minérales ont montré que les oxyhydroxydes de Fe et Mn adsorbent préférentiellement les substances humiques de poids moléculaires élevés (Avena & Koopal, 1999; Maurice et al., 2002). Ces molécules présentent une forte densité de groupements fonctionnels de type carboxylique et phénolique qui est positivement corrélée avec la capacité de complexation des métaux. Les MO moins aromatiques seraient, elles, préférentiellement adsorbées sur les argiles (Sallez et al., 2000). En conséquence, une libération de la MO par les oxyhydroxydes de Fe libérerait de la MO avec une densité de groupements plus élevée qu'une libération par les argiles. Puisque la densité de groupement est liée à la capacité de complexation de la MO, il est donc impératif dans les études de mobilité des éléments traces dans les sols d'identifier et de quantifier non seulement les phases solides en présence mais aussi leur lien avec la matière organique du sol.

Ce travail a également permis de mettre en évidence le rôle majeur de la matière organique dans le transfert des éléments traces dans les sols hydromorphes. Les éléments traces sont donc libérés sous forme de complexes organiques lors des épisodes de réduction. Dans ces conditions, ils ne peuvent plus être intégrés dans un solide et s'adsorbent à la surface des solides plus difficilement. L'association des éléments traces avec les composés organiques augmente par conséquent leur mobilité et le risque de contamination de l'environnement. Le processus de libération de la MO étant principalement contrôlé par le pH, le pH devient alors un paramètre de première importance (plus important que l'Eh) dans le contrôle de la mobilité des éléments traces dans les zones humides.

Cependant, cette étude n'a pas permis de statuer sur la source des espèces redox-sensibles (U, Cr, Cu...) dans de tel environnement. En effet, il semble que la complexation avec la matière organique (notamment les substances humiques) aurait la capacité d'inhiber la réduction de ces espèces. Cependant, très peu d'études ont été réalisées dans ce sens si ce n'est dans l'industrie du nucléaire. Il apparaît donc nécessaire pour évaluer la source et le comportement de ces éléments d'étudier l'impact de la chute du potentiel redox sur la stabilité des complexes organiques d'espèces redox-sensibles et sur le changement de degré d'oxydation de ces éléments complexés au préalable aux substances humiques.

V. Impact de la complexation organique sur le comportement des éléments traces en milieu oxydant : Utilisation d'éléments remarquables, les REE. (Thèse O. Pourret, contrat de Plan Etat-Région Bretagne, ORE Agrys)

Les études réalisées sur le rôle respectif, en milieu réducteur, des modifications minéralogiques des oxyhydroxydes de Fe ou de la mobilité des matières organiques sur le transfert des éléments traces à l'interface eau/sol ont mis en exergue le rôle de la matière organique. Dans la première étude, la complexation organique semble empêcher une quelconque néoformation de minéraux et donc un piégeage des éléments traces qui sont eux-mêmes probablement complexés à cette matière organique en solution. Dans le deuxième cas, les éléments traces sont libérés majoritairement sous forme de complexes organiques par un processus de désorption des MO. A la vue de ces résultats de nombreuses autres interrogations se sont posées, à savoir : Comment cette complexation organique influence t-elle le comportement des éléments traces dans les eaux de surface ? Cette complexation inhibe t-elle d'autres réactions potentielles ? Peuvent-ils s'adsorber à la surface des solides minéraux ? Sur quelle gamme de pH cette complexation est-elle effective ? Quels types de ligands sont capables de détruire ces complexes ? Autant de questions auxquelles nous nous sommes intéressés dans cette quatrième étude.

Pour répondre à ces interrogations, nous nous sommes focalisés sur des éléments particuliers, les terres rares ou REE (REE : rare earth elements) et ce pour trois raisons. a) Les REE, ont une grande affinité pour la matière organique (Tang et Johannesson, 2003 ; Sonke et Salters, 2006 ; Takahashi et al., 2005). b) Ces éléments présentent une grande cohérence de comportement qui permet de traiter leur abondance en terme de spectres (Figure 30). Enfin, c) ces propriétés et le fractionnement des REE au sein même de la série (Figure 30) confèrent à ces éléments des propriétés uniques de traceurs hydrologiques, hydrochimiques ou géochimiques dans des études portant sur des rivières, des lacs, des nappes souterraines (e.g.

Elderfield et Greaves, 1982; Johannesson et al., 1995; Braun et al., 1998; Dia et al., 2000; Aubert et al., 2002,) ou dans l'étude des interactions eau/roche (Smedley, 1991; Fee et al., 1992, Johannesson et al. 1996a b, Dia et al., 2000; Möller et al., 2002; Worrall and Pearson, 2001). Les REE sont donc des cibles idéales pour l'étude de l'impact de la complexation organique sur le comportement des éléments en solution oxydante. En effet, la complexation organique va conférer à l'ensemble du groupe un spectre spécifique facilement identifiable. Cependant, même si les REE sont utilisées comme traceurs, peu d'études ont été menées sur l'impact de la matière organique et des réactions biogéochimiques (biosorption, impact des fronts redox...) sur leur distribution et leurs propriétés de traçage (Takahashi et al., 2005 ; Tang et Johannesson, 2006).

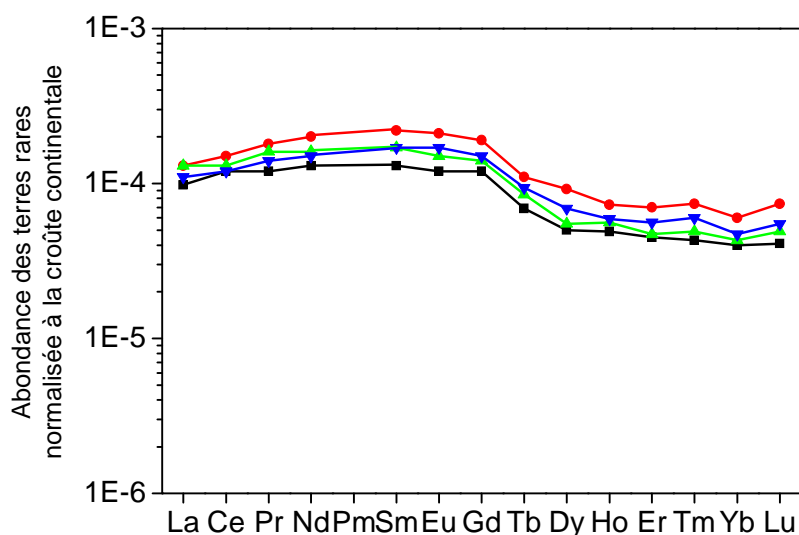


Figure 30 : Spectre de REE dans une eau organique de surface (exutoire de zone humide) (Dia et al., 2000). Les concentrations en REE sont normalisées par rapport à la composition de la croûte continentale supérieure.

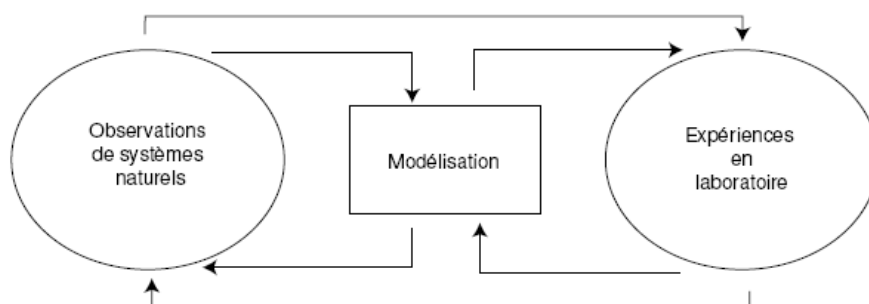


Figure 31 : Démarche couplée terrain-expérimentation-modélisation utilisée dans cette étude.

Cette étude est basée sur une démarche couplant des données de terrain, des expériences de laboratoire et des calculs de modélisation à l'aide d'un programme spécifique à la matière organique, WHAM VI (Tipping, 1998) (Figure 31). Les observations de terrain ont fourni le

contexte de l'étude et permis la validation des modélisations qui couplées aux expériences de laboratoire, ont elles-mêmes permis d'expliquer les données de terrain.

1. Influence de la complexation organique sur l'adsorption des REE et le développement de l'anomalie de Ce à la surface d'oxydes de Fe et Mn : (Davranche et al., 2004, 2005)

a. Contexte de l'étude

Les REE présentent toutes un degré d'oxydation (+III). Cependant, au sein de la série, dans les conditions oxydantes rencontrées à la surface de la terre, le Ce(III) à la possibilité de s'oxyder en Ce(IV). Cette oxydation peut se produire abiotiquement grâce à un mécanisme d'adsorption-oxydation du Ce(III) à la surface de solides oxydants comme les oxydes de Mn ou de Fe (Koeppenkastrop et De Carlo, 1992; De Carlo et al., 1998; Bau, 1999; Ohta and Kawabe, 2001). Elle a également la possibilité de se produire biotiquement par oxydation bactérienne directe du Ce(III) en Ce(IV) ou par catalyse bactérienne de l'oxydation du Mn(II) en Mn(IV), le Ce(III) étant oxydé lors de la formation de MnO₂ (Moffet, 1990). Le Ce(IV) formé, tétravalent, est adsorbé préférentiellement aux autres REE trivalentes, ce qui se traduit par le développement d'une anomalie positive de Ce sur le spectre des REE à la surface des solides et une anomalie négative dans la solution. Cette anomalie de Ce est bien illustrée par comparaison des spectres de REE de l'eau de mer et celui des nodules ferro-manganiques précipités au sein des océans (Piper, 1974; Elderfield et al., 1981; De Carlo and McMurtry, 1992) (Figure 32)

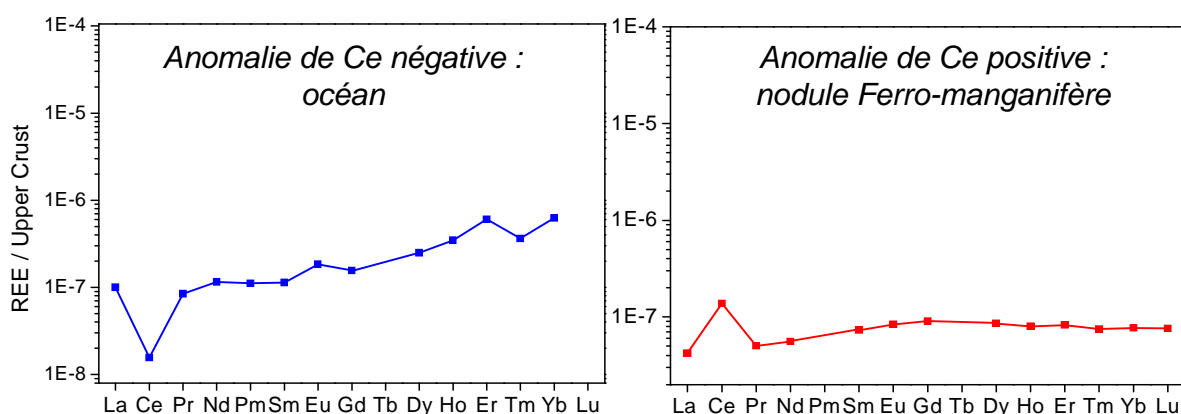


Figure 32 : Anomalie de Ce négative sur le spectre de REE dans l'océan et anomalie positive complémentaire sur les nodules ferro-manganifères.

Cependant, Dia et al (2000), dans une étude dédiée à l'évolution des spectres de REE dans un bassin versant, ont montré que malgré des conditions oxydantes dans les eaux riches en matière organique, aucune anomalie de Ce n'était développée alors qu'elle apparaissait dans des eaux oxydantes à faible concentration en carbone organique (Figure 33). Viers et al. (1997) ont également montré dans une étude sur la géochimie des éléments traces et des REE, qu'aucune anomalie de Ce n'était produite dans les solutions de sol riches en matière organique dans un petit bassin versant ouest-africain.

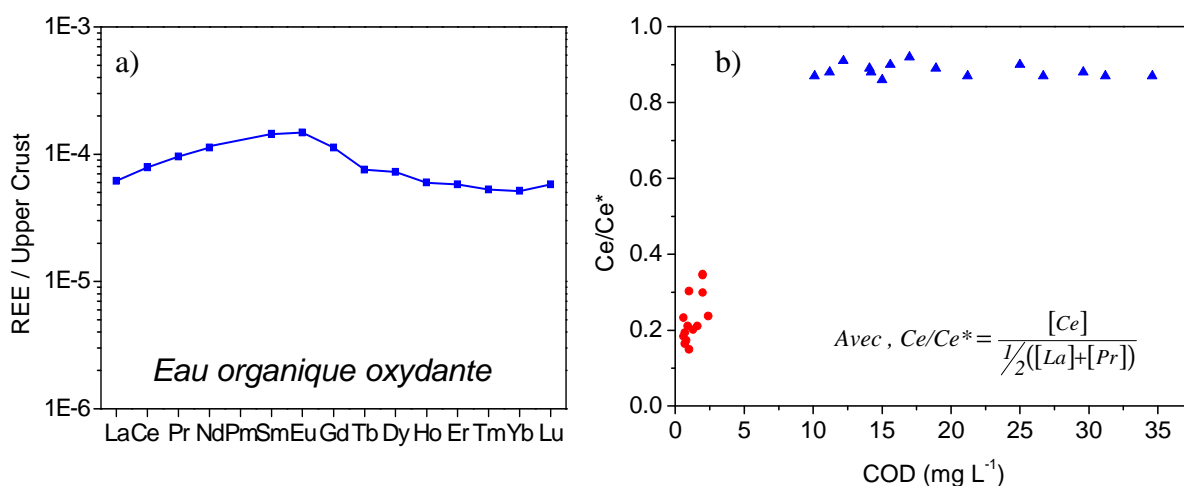


Figure 33 : a) Spectre des REE ne présentant aucune occurrence d'anomalie de Cerium obtenu par Dia et al. (2000) dans une eau organique oxydante, b) Evolution de l'amplitude de l'anomalie de Ce, quantifiée par le rapport Ce/Ce*, en fonction des concentrations en COD (carbone organique dissous) dans les eaux étudiées par Dia et al. (2000).

L'anomalie de Ce, couplée au comportement des autres REE, semble donc être un outil particulièrement intéressant dans l'étude de l'impact de la complexation organique des REE sur les processus d'adsorption. De plus, un autre enjeu se cache derrière le développement de l'anomalie de Ce. En effet, cette particularité au niveau des spectres de REE a été intensivement utilisée, dans les études paléoclimatiques, comme proxy redox, à la fois dans les océans ou les paléosols (De Baar et al., 1983, 1985, 1988; Smedley, 1991; Johannesson and Lyons, 1994, 1995; Braun et al., 1998; Leybourne et al., 2000; Kuss et al., 2001; Wright et al., 1987; MacLeod and Irving, 1996; Gallet et al., 1996; Holser, 1997; Morad and Felitsyn, 2001; Picard et al., 2002). Or, la complexation organique pourrait remettre en cause cette utilisation, si éventuellement elle influençait son développement.

b. Démarche expérimentale et méthodologie

L'objectif de cette étude était de déterminer l'influence de la complexation organique des REE sur leur adsorption à la surface des solides. Des complexes REE-acide humique ont été préalablement formés puis mis en présence de MnO_2 et HFO (hydroxyde de Fe amorphe). Le complexe REE-acide humique a été réalisé à l'aide d'acide humique Aldrich purifié selon le protocole de Vermeer et al. (1998). Les spectres des coefficients de distribution des REE ont été comparés à des spectres de références, correspondant aux spectres d'adsorption des REE inorganiques à la surface de MnO_2 et HFO. MnO_2 et HFO ont été choisis comme solides adsorbants pour leur capacité à oxyder le Ce(III) en Ce(IV).

Le comportement d'adsorption des REE est décrit par le coefficient de partage entre la solution et le solide à savoir : $K_d = \frac{\text{REE}_{\text{adsorbées/g de solide}}}{\text{REE}_{\text{solution}}}$

c. Expériences d'adsorption organique et inorganique de REE à la surface de solides oxydants

La figure 34 illustre les spectres des log de K_d obtenus pour les expériences d'adsorption des REE à la surface des deux surfaces oxydantes MnO_2 et HFO en condition inorganique et organique. Les spectres obtenus, en conditions inorganiques, mettent en évidence le développement d'une anomalie de Ce, très faible pour HFO de l'ordre de 0,15 et importante pour MnO_2 puisqu'elle atteint une valeur de 1,23 à l'équilibre. Des résultats similaires ont été obtenus par Otha et Kawabe (2001) dans une étude de coprécipitation de MnO_2 en présence de REE. Dans le cas des expériences organiques d'adsorption du complexe REE-acide humique, non seulement l'anomalie de Ce ne se développe plus mais, les spectres sont plats (Figure 30). Les valeurs de log K_d chutent également de façon importante. Les log K_d varient entre 3.3 et 4 pour HFO et 3.2 et 4.2 pour MnO_2 lorsque les REE sont introduites sous forme inorganique et entre 3 et 3.1 pour HFO et 3.2 et 3.4 pour MnO_2 lorsque les REE sont introduites sous formes de complexe REE-acide humique. Ces résultats montrent, très clairement, que la complexation organique a, non seulement un effet sur le taux d'adsorption des REE mais aussi, sur leur comportement à la surface des oxyhydroxydes.

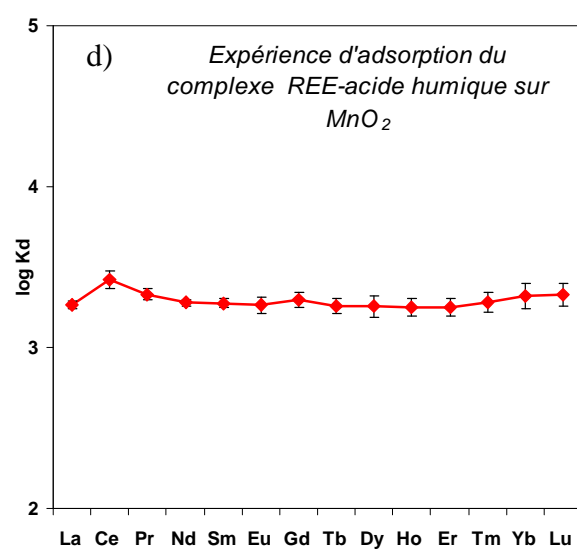
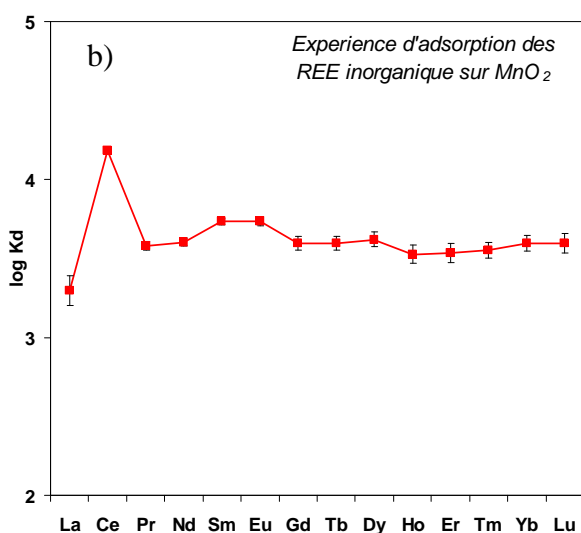
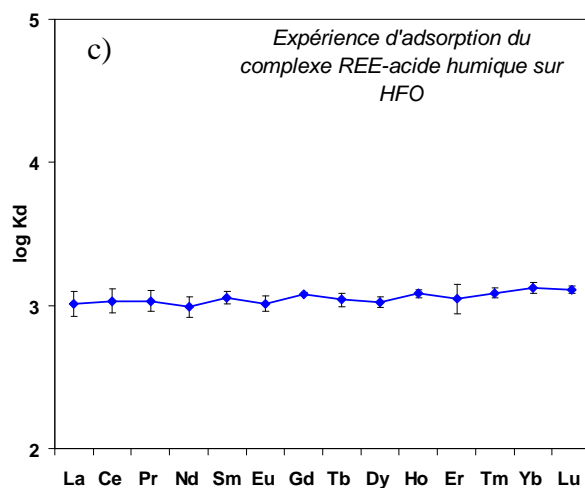
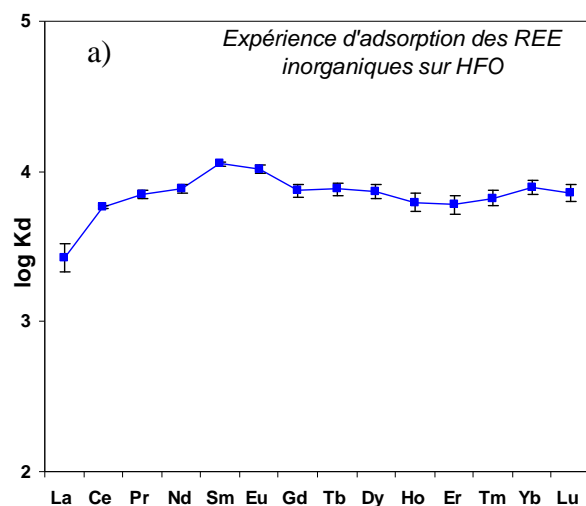


Figure 34 : Spectres des coefficients de distribution des REE obtenus pour les expériences d'adsorption de REE inorganiques à la surface de a) HFO, b) MnO₂ et pour les expériences organiques (adsorption du complexe REE-acide humique) à la surface de c) HFO et d) MnO₂. Les spectres correspondent aux spectres d'équilibre en fin d'expérimentation.

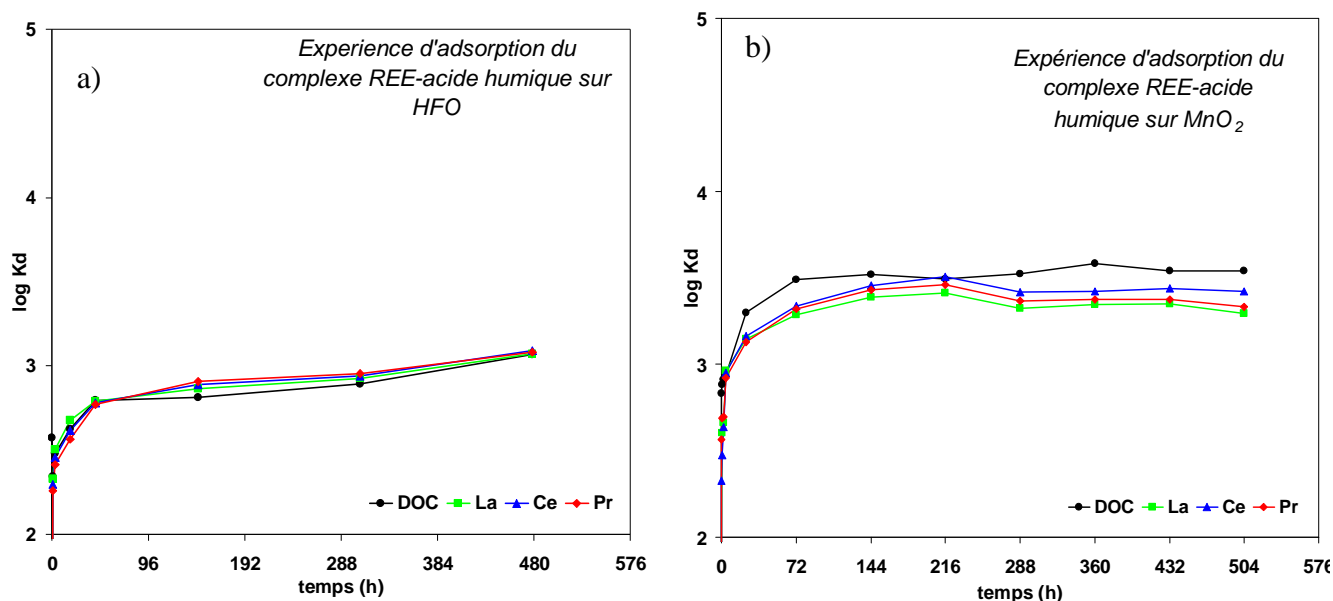
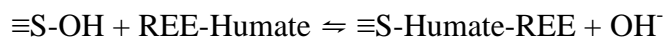


Figure 35 : Evolution temporelle des log K_d de La, Ce, Pr et du DOC (dissolved organic carbone) lors des expériences d'adsorption du complexe REE-acide humique à la surface de a) HFO et b) MnO₂.

L'évolution temporelle des concentrations de 3 REE (La, Ce et Pr) et du DOC (dissolved organic carbone) sont reportées dans la figure 35. Les log K_d des REE et du DOC à la surface de HFO ou MnO₂ évoluent de façon conjointe. Les valeurs des rapports $\log K_{dMnO_2}^{REE} / \log K_{dMnO_2}^{DOC}$ et $\log K_{dHFO}^{REE} / \log K_{dHFO}^{DOC}$ sont toutes deux proches de 1, ce qui indique que les REE et les acides humiques restent liés les un aux autres, lors de leur adsorption à la surface du solide dans nos conditions expérimentales.

d. Processus mis en jeu

Grâce à ces résultats, il a été possible de proposer un mécanisme permettant d'expliquer non seulement la disparition de l'anomalie de Ce, mais également la chute du taux d'adsorption des REE à la surface des solides lorsqu'elles sont sous forme de complexes organiques. L'anomalie de Ce ne se développe plus à la surface des solides oxydants parce que ceux-ci n'ont plus la possibilité d'oxyder le Ce(III) en Ce(IV). En effet, les REE restent liées aux acides humiques lors de leur adsorption. L'hypothèse est que ces derniers forment un écran organique entre le solide et les REE, le solide n'est plus en contact avec le Ce, la réaction d'oxydation de surface est impossible. La formation de l'anomalie de Ce est donc bloquée. De plus, toutes les REE étant liées indifféremment à l'acide humique, il est impossible de différencier leur comportement. L'adsorption à la surface des solides est, en fait, une adsorption de type anionique qui se produit selon la réaction :



Avec $\equiv\text{S-OH}$ qui représente les fonctions de surface du solide et Humate, l'acide humique.

Le complexe REE-acide humique s'adsorberait à la surface du solide par son côté 'humique' pour former un complexe ternaire de surface (Schindler, 1990 ; Nowack et Sigg, 1996). Cette réaction est favorisée par les conditions expérimentales de l'étude. Toutes les expériences ont été réalisées à pH inférieur au pH_{Hzpc} (pH de point de charge nulle c'est-à-dire, le pH où la charge du solide est globalement nulle), c'est-à-dire lorsque la surface des solides est chargée globalement positivement et attire des anions.

Une conséquence importante de ce mécanisme est le contrôle du taux d'adsorption des REE à la surface de l'oxyde par le taux d'adsorption des acides humiques. La figure 36 donne l'évolution du $\log K_{\text{dMnO}_2}^{\text{DOC}}$ en fonction des concentrations initiales en DOC dans une suspension de 100 mg.L⁻¹ de MnO₂ (concentration utilisée dans cette étude) exempte de REE. Il apparaît que dès 10 ppm de DOC initial, le log de K_d n'évolue plus et se stabilise à une valeur de 3,3. La surface de MnO₂ est saturée par les acides humiques. Dans des expériences similaires Bernard et al. (1997) ont obtenu des valeurs très proches ($\log K_{\text{dMnO}_2}^{\text{DOC}} = 2.7$). La valeur de saturation de 3,3 obtenue est très proche des valeurs obtenues dans les expériences d'adsorption organique de REE à la surface de MnO₂ (condition expérimentale 10 ppm de DOC et 100 mg.L⁻¹ de MnO₂). Cette valeur confirme le fait que le processus d'adsorption des REE dans les expériences organiques est totalement contrôlé par le comportement propre des acides humiques.

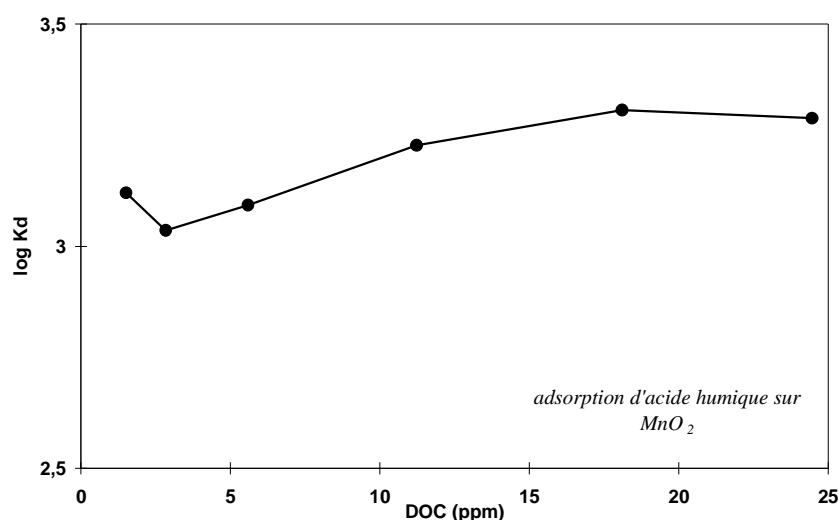


Figure 36 : Evolution des $\log K_{\text{dMnO}_2}^{\text{DOC}}$ en fonction de la concentration initiale en DOC dans une suspension de 100 mg.L⁻¹ de MnO₂ (concentration utilisée pour toutes les expériences d'adsorption inorganiques ou organiques de l'étude).

e. Implications concernant l'utilisation de Ce comme proxy redox

Ces dernières années, une grande attention a été portée à l'utilisation de l'anomalie de Ce comme indicateur des conditions redox enregistrées dans les paléosols (MacLeod et Irving, 1996; Gallet et al., 1996; Picard et al., 2002). Cependant, les eaux organiques peu profondes de plusieurs régions continentales montrent peu ou pas d'anomalies négatives de Ce en dépit des conditions fortement oxydantes et de la présence d'oxydes de Mn dans les horizons de sols associés (Viers et al., 1997; Braun et al., 1998; Dia et al., 2000; Gruau et al., 2004). Dans ces échantillons, les REE de la fraction filtrée à 0.2 μm se retrouvent en majorité sous forme complexée à la matière organique (Sholkovitz, 1995; Viers et al., 1997). En considérant que le Ce et les REE ne sont pas sous formes libres, Dia et al. (2000) ont émis l'hypothèse que l'oxydation et la précipitation du Ce (sous forme cérianite) étaient impossibles en raison de la complexation du Ce(III) par la matière organique. Les résultats obtenus dans cette étude favorisent cette hypothèse en expliquant que l'oxydation du Ce est empêchée par la présence d'un écran organique entre les REE et les surfaces oxydantes des oxydes de Fe et Mn ou par l'incapacité du Ce à se détacher du complexe humique et donc à se différencier des autres REE. La complexation des REE par les acides humiques, réaction fortement probable lors de la formation de paléosols riches en matière organique, remet donc en cause l'utilisation de l'anomalie de Ce comme proxy puisqu'elle peut inhiber ou masquer son développement. Des conditions redox variables combinées à une spéciation organique des REE peuvent ainsi mener à la formation de spectres de REE complexes dans les paléosols, ces spectres ne reflétant pas alors les conditions redox et par extrapolation les conditions climatiques régnant au moment de la genèse de ces sols. Il est cependant difficile d'établir un lien direct entre les conditions redox régnant dans une solution et l'enregistrement porté par un solide. En effet, une telle information peut être masquée ou altérée lors de processus tels que la cristallisation ou la diagenèse des constituants d'un sol. Il semble donc nécessaire de déterminer expérimentalement l'impact de tels processus sur l'enregistrement des conditions redox sur des phases solides.

2. Complexation des REE à la matière organique : Constantes de complexation et spéciation dans les eaux de surfaces oxydantes (Pourret et al., 2007 a, b, c et d)

L'étude précédente a montré l'influence de la complexation organique sur le comportement des REE à l'interface solide/liquide. Cette complexation est, à la fois, capable de modifier quantitativement (chute du taux d'adsorption), mais aussi qualitativement (modification de la forme des spectres de REE et suppression du développement de

l'anomalie de Ce), la distribution des REE. Il est donc apparu indispensable d'évaluer quantitativement la complexation des REE par la matière organique. Le but de cette étude est de déterminer un jeu de constantes REE-acide humique et de les utiliser afin de prédire la spéciation des REE dans divers types d'eaux continentales oxydantes. Récemment, Tang et Johannesson (2003) ont effectué une étude de ce sens. Cependant, leurs études sont basées sur un jeu de constantes estimées à partir des constantes de complexation d'acides organiques simples (acide acétique, acide lactique) avec d'autres métaux et spécifiques à Model V (Tipping, 1994). Plus récemment, Sonke (2006) ont déterminé des constantes REE-acide humique pour l'ensemble du groupe et spécifique à Model V. Cependant, les constantes ont été déterminées une par une, pour chaque REE, par conséquent, elles ne tiennent pas compte de la compétition entre REE, compétition qui peut être importante puisque dans le milieu naturel, les terres rares interviennent toujours ensemble.

Etant donné le rôle que peut jouer la complexation organique sur le comportement des REE, il est donc apparu indispensable de déterminer un jeu de constantes directement utilisable et fiable sur toute la gamme de pH des eaux naturelles afin de l'appliquer pour déterminer la spéciation des REE dans les eaux continentales.

a. Démarche de l'étude

Les constantes sont déterminées à partir d'expériences de complexation REE-acide humique en fonction du pH et de la concentration en acide humique. Les données expérimentales ont été calées à l'aide d'un modèle de complexation, spécifique à la matière organique, Model VI, introduit dans le code de calcul WHAM VI (Tipping, 1998). Le jeu de constantes a, ensuite, été confronté aux constantes estimées de Tang et Johannesson (2003), ou à des jeux de constantes REE-acides organiques simples afin d'être validées puis utilisées.

3) Méthodologie expérimentale

Toute la difficulté des expériences de complexation REE-acide humique en fonction du pH, résidait dans le fait de pouvoir séparer le complexe REE-acide humique du reste de la solution. Pour ce faire, la suspension a été ultrafiltrée à 5 KDa grâce à des cellules de centrifugation de petit volume équipées d'une membrane de dialyse (Millipore Amicon-Ultra15). La méthodologie expérimentale est illustrée dans la Figure 37.

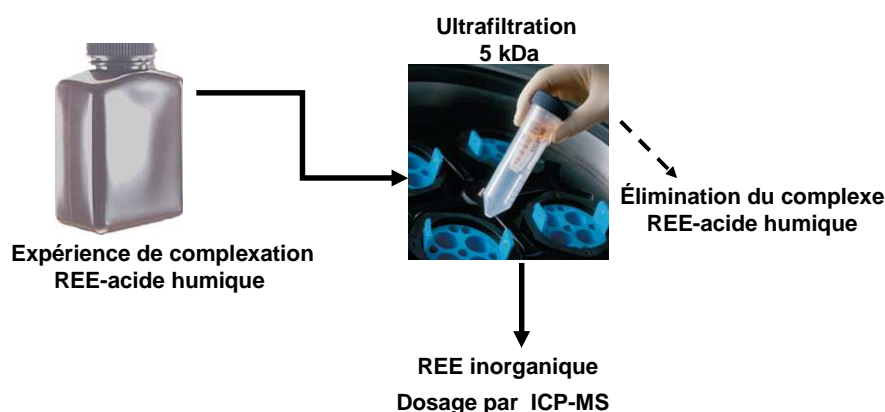


Figure 37 : Méthodologie expérimentale utilisée lors des expériences de complexation REE-acide humique

4) Model VI : Humic Ion Binding Model VI

Tableau 17. Paramètres insérés dans Model VI pour la modélisation de la complexation des REE avec les acides humiques (Tipping, 1998).

Paramètres	Description	Valeurs
n_A	Quantité de sites de type A (mol.g^{-1})	$3,3 \cdot 10^{-3}$
n_B	Quantité de sites de type B (mol.g^{-1})	$0,5 \times n_A$
pK_A	Constante intrinsèque d'acidité des sites de type A	4,1
pK_B	Constante intrinsèque d'acidité des sites de type B	8,8
ΔpK_A	Facteur de dispersion	2,1
ΔpK_B	Facteur de dispersion	3,6
$\log K_{MA}$	Constante intrinsèque de complexation des ions sur les site de type A	Calées à partir des données expérimentales
$\log K_{MB}$	Constante intrinsèque de complexation des ions sur les site de type A	$3,36 \log K_{MA} - 1,15$
ΔLK_1	Facteur de dispersion	2,8 (REE)
ΔLK_2	Facteur de dispersion	$0,55 \log K_{NH_3} = 0,29$ (REE)
P	Paramètre électrostatique	- 330
K _{sel}	Coefficient de sélectivité des contre-ions accumulés	1
M	Poids moléculaire	150000 Da
r	Rayon ionique	1,72 nm

Model VI est un modèle de complexation des ions, spécifique aux substances humiques (Tipping, 1998). Model VI est basé sur une répartition discrète des sites de surface tenant compte des interactions électrostatiques. Une relation empirique relie la charge nette de surface de la substance humique et le facteur électrostatique. Les sites de surface sont constitués de deux types de sites A et B dont les propriétés acido-basiques sont décrites par les constantes d'acidité pK_A et pK_B . Les ions peuvent former à la fois des complexes monodentates ou bidentates de surface décrits par les constantes de complexation $\log K_{MA}$ et $\log K_{MB}$ pour chaque type de site (Tableau 17).

b. Résultats des expériences de complexation REE-acide humique

La figure 38 présente l'évolution en % de la complexation de La par l'acide humique (HA) en fonction du pH et de la concentration en HA. Le taux de complexation est dépendant à la fois de la concentration en acide humique et du pH. Ainsi, plus la concentration en acide humique est importante, plus la complexation a lieu à bas pH. De même, plus la valeur de pH est forte plus le pourcentage de La complexé augmente. A partir de pH 6, quelque soit la concentration en acide humique, 100 % du La est complexé à la matière organique.

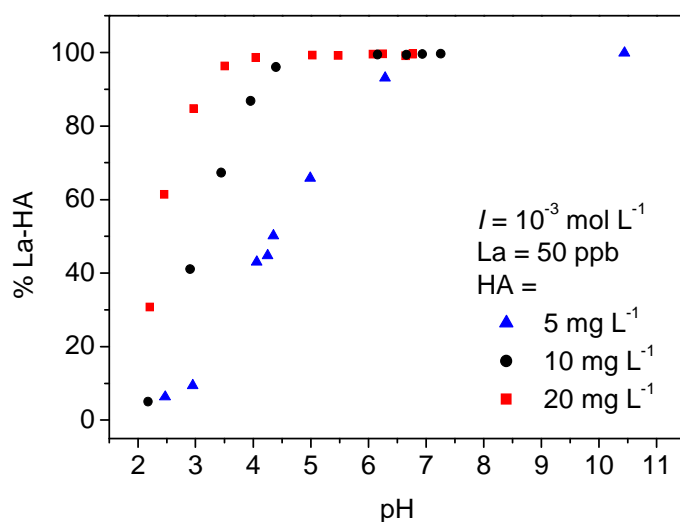


Figure 38 : Pourcentage de La complexé aux acides humiques (HA) en fonction du pH et de la concentration en acide humique.

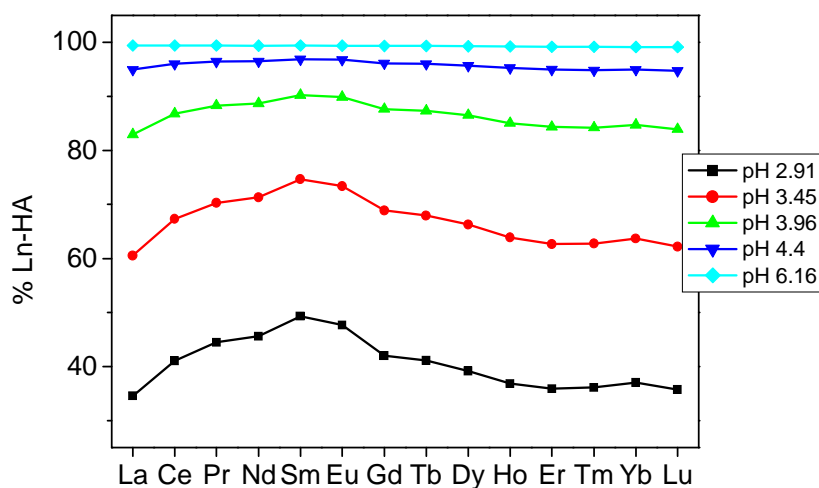


Figure 39 : Spectres de REE de la solution inorganique en fonction du pH pour une concentration en acide humique de 5 mg.L⁻¹.

Les spectres de REE correspondants ont été tracés dans la figure 39 pour chaque valeur de pH et pour une concentration en acide humique de 5 mg.L⁻¹. Les spectres sont

fractionnés et montrent un enrichissement en REE intermédiaires (du Sm au Tb). Ce fractionnement disparaît pour les fortes valeurs de pH dans la mesure où 100 % des REE sont complexés à l'acide humique. Un même enrichissement en REE intermédiaires peut être observé dans les eaux organiques oxydantes de zones humides étudiées par Dia et al. (2000) (Figure 33).

c. Détermination des constantes de complexation REE-acide humique (Model VI, WHAM VI)

Les constantes de complexation REE-acide humique spécifiques à Model VI ont été déterminées par calage (itérations manuelles) de façon à obtenir la meilleure adéquation entre données expérimentales et calculées (quantifiée par le paramètre rmse : root mean square) (Tableau 18). Un jeu de données a été calculé pour chaque concentration en acide humique. La figure 40 illustre la bonne corrélation entre les données expérimentales et les données calculées à l'aide des constantes calées. Ces résultats démontrent le caractère réaliste des valeurs calculées des constantes tout en illustrant la capacité de Model VI à modéliser la complexation organique des REE.

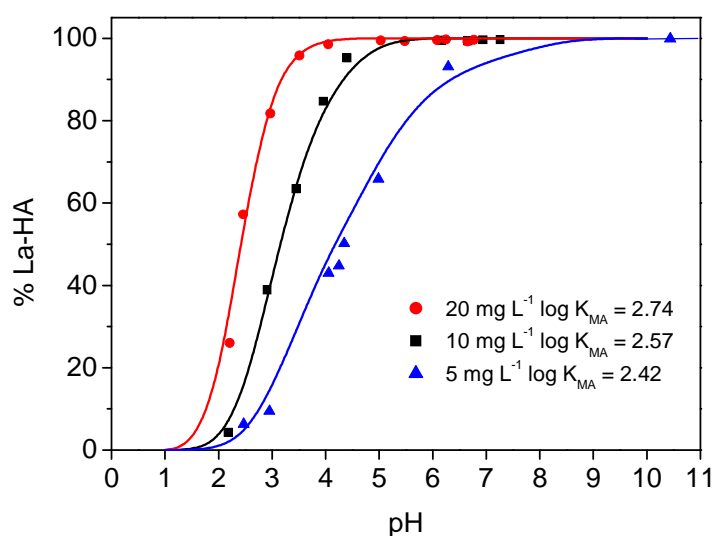


Figure 40 : Données expérimentales et des données calculées à partir des constantes calées à l'aide de Modèle VI

La constante retenue correspond à la moyenne des 3 jeux de constantes. Cette constante représente la constante de complexation REE-acide humique intrinsèque spécifique à Model VI.

Tableau 18. Valeurs des Log K_{MA} obtenues par calage à partir des données expérimentales à l'aide de Model VI. Sont présentées les valeurs des constantes obtenues pour chaque concentration d'acide humique ainsi que la valeur moyenne pour les 3 jeux de données expérimentales. rmse (root mean square error)

	[Acide humique] =5 mg L ⁻¹	(rmse)	[Acide humique] =10 mg L ⁻¹	(rmse)	[Acide humique] =20 mg L ⁻¹	(rmse)	log K_{MA} retenu (moyenne)	Ecart-type
La	2,42	0,07	2,57	0,04	2,74	0,04	2,58	0,16
Ce	2,44	0,05	2,60	0,04	2,77	0,03	2,60	0,17
Pr	2,45	0,05	2,61	0,03	2,78	0,01	2,61	0,17
Nd	2,47	0,06	2,63	0,02	2,79	0,02	2,63	0,16
Sm	2,50	0,05	2,65	0,03	2,81	0,01	2,65	0,16
Eu	2,50	0,05	2,64	0,04	2,80	0,02	2,65	0,15
Gd	2,48	0,07	2,62	0,05	2,79	0,02	2,63	0,16
Tb	2,47	0,07	2,61	0,04	2,78	0,02	2,62	0,16
Dy	2,46	0,06	2,59	0,04	2,78	0,02	2,61	0,16
Ho	2,45	0,07	2,58	0,05	2,77	0,02	2,60	0,16
Er	2,45	0,07	2,57	0,02	2,77	0,02	2,60	0,16
Tm	2,44	0,07	2,56	0,02	2,76	0,02	2,59	0,16
Yb	2,45	0,06	2,57	0,01	2,77	0,03	2,60	0,16
Lu	2,44	0,07	2,56	0,04	2,76	0,02	2,59	0,16

Ces valeurs de constantes ont également été validées par rapport à la littérature. Certains auteurs ont déterminé des constantes pour des REE spécifiques comme Eu, Tb ou Dy. Ces constantes correspondent à des constantes REE-acide humique calculées à l'aide de Model VI à partir de données expérimentales obtenues suivant diverses méthodologies (Tableau 19). Même si les log K_{MA} de la littérature sont systématiquement supérieurs aux constantes obtenues dans cette étude, leurs valeurs sont cependant très proches et confirme l'ordre de grandeur du présent jeu de log K_{MA} déterminés.

Tableau 19 : Constantes de complexation REE-acide humique de la littérature obtenues à l'aide de Model VI et conditions expérimentales correspondantes (EI : Echange d'Ion ; S : spectrofluorométrie). rmse (root mean square error)

REE	[REE] ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Force Ionique (mol L^{-1})	[Acide humique] mg L ⁻¹	pH	Technique	log K_{MA}	rmse	n	Références
Eu	0.001	0.05	10	2-10	EI	2.73	0.01	7	Fairhust et al., 1995
Eu	0.001	0.05	2	2-10	EI	2.77	0.04	7	Fairhust et al., 1995
Tb	0.100	0.10	5	2- 7	EI	2.57	0.06	7	Lippold et al., 2005
Dy	2.000	0.10	0.5 to 9	5	S	3.19	0.03	13	Moulin et al., 1992

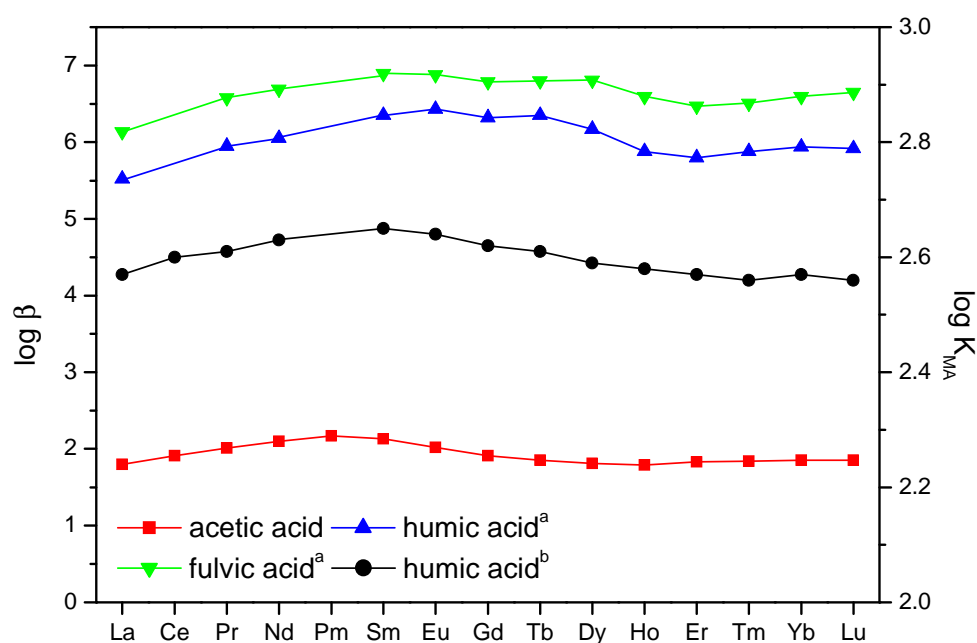


Figure 41 : Distribution des $\log \beta$ pour les complexes REE-acide acétique (Martell et Smith, 1998), a) REE-acide fulvique (Yamamoto et al., 2005) et REE-acide humique (Suwanna river) (Yamamoto et al., 2006) et b) des $\log K_{MA}$ pour les complexe REE-acide humique (cette étude).

Toujours dans un souci de validation, la forme du spectre des constantes calculées ($\log K_{MA}$) dans cette étude a été comparée à la forme du spectre des constantes ($\log \beta$) de complexation de REE à un acide acétique (Martell et Smith, 1998), un acide fulvique (Yamamoto et al., 2005) et un autre type d'acide humique (Suwanna River) (Yamamoto et al., 2006). L'acide acétique a été choisi car il représente le modèle des fonctions carboxyliques qui sont les sites les plus abondants à la surface des acides humiques (Figure 41). Les quatre spectres présentent le même fractionnement, à savoir un enrichissement en REE intermédiaires (de Sm à Tb) qui valident donc les résultats obtenus dans cette étude.

- d. Spéciation des REE dans une eau de rivière de composition moyenne et oxydante : World Average River Water.

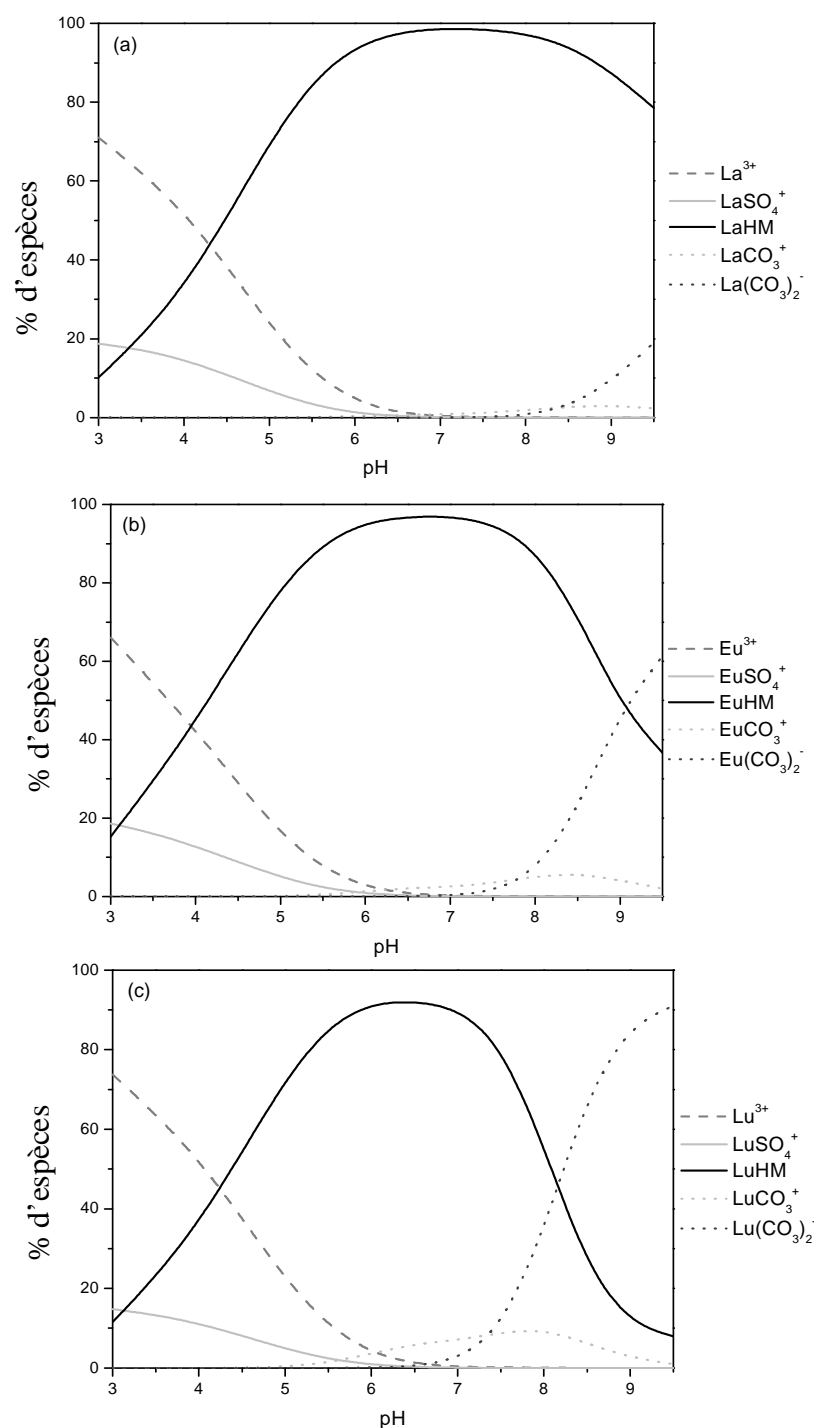


Figure 42 : Spéciation calculée des La, Eu et Lu dans la World Average River Water à partir des $\log K_{MA}$ expérimentaux spécifiques à Model VI.

Le jeu de constantes précédemment déterminé a été utilisé afin de calculer la spéciation des REE dans une eau de rivière de composition moyenne, 'World Average River Water'.

Cette composition moyenne d'eau de rivière a été choisie de façon à comparer nos résultats à ceux obtenus par Tang et Johannesson (2003) pour la même eau, mais à l'aide de constantes estimées et de Model V. Les calculs ont donc été réalisés en utilisant les mêmes concentrations moyennes en ions majeurs, Fe, Al, et DOC (5 mg.L^{-1}) que celles utilisées par Tang et Johannesson (2003). Dans ces calculs, les substances humiques sont supposées être constituées de 80% d'acides humiques et de 20% d'acides fulviques. De plus, les concentrations totales en éléments sont considérés comme invariantes sur la gamme de pH sauf pour les carbonates, HCO_3^- et CO_3^{2-} .

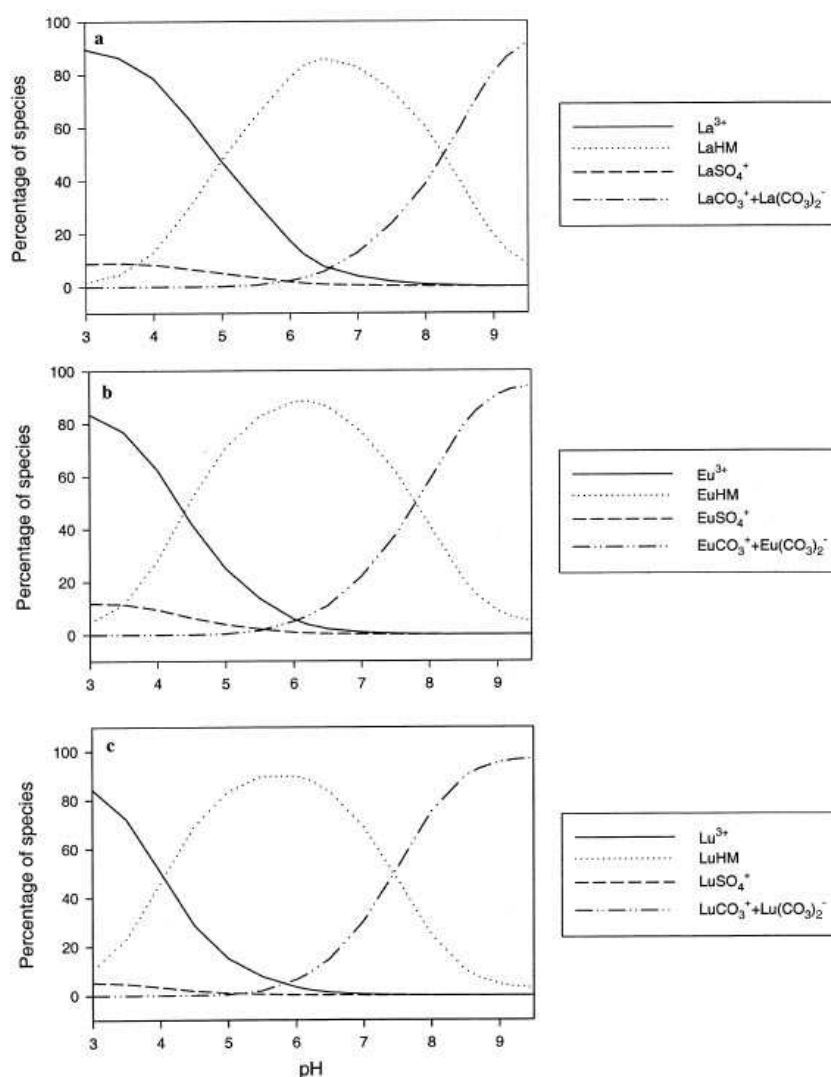


Figure 43 : Spéciation calculée du La, Eu et Lu dans la World Average River Water calculée par Tang et Johannesson (2003) à partir de constantes estimées et de Model V.

Le jeu de constantes introduit dans Model VI montre que les REE sont sous forme d'espèces libres REE^{3+} et sulfates à pH acide (Figure 42). Puis entre pH 5-5,5 et 7-8,5 l'espèce dominante est REE-HM (HA, noté HM sur la figure) pour l'ensemble du groupe des REE, c'est-à-dire la forme complexée aux substances humiques ($\text{REE-HM} \geq 60\%$). Au-delà

de $\text{pH} > 8$, la forme complexée aux carbonates devient prépondérante. Elle atteint ainsi un pourcentage de 80% pour le Lu.

Cette spéciation, dans un souci de validation non seulement des calculs mais aussi du jeu de constantes, a été comparée aux calculs réalisés par Tang et Johannesson (2003) (Figure 43). Leurs calculs aboutissent à une spéciation différente des REE sur la gamme de pH considérée. Ainsi, REE-HM, l'espèce complexée aux substances humiques est dominante sur une gamme de pH plus restreinte et les pourcentages de complexation atteints sont beaucoup plus faibles. En fait, il apparaît que les espèces carbonatées sont plus compétitives vis-à-vis des substances humiques que dans nos propres calculs. Ceci est dû au fait que les valeurs des constantes estimées de Tang et Johannesson (2003) sont plus faibles que les valeurs des constantes déterminées expérimentalement dans cette étude.

A la vue de cette différence, il nous est paru indispensable de réaliser une étude expérimentale de compétition entre acide humique et carbonate pour la complexation des REE en solution et de comparer les résultats expérimentaux aux résultats calculés avec Model VI à l'aide des constantes déterminées expérimentalement (Pourret et al., 2007b). Les expériences ont été réalisées entre pH 6,5 et 10,5, pour trois valeurs d'alcalinité (10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-3} M). La solution organique (complexe REE-acide humique) a été séparée de la solution inorganique (REE-carbonate) par ultrafiltration à 5 KDa (voir paragraphe Méthodologie expérimentale). Les résultats des expériences de compétition et des calculs de spéciation sont présentés dans la figure 44. Seuls les complexes REE-carbonate expérimentaux et calculés sont représentés. Model VI, modifié par le jeu de constantes déterminées expérimentalement, reproduit bien les résultats expérimentaux sur tout le groupe des REE. Ces résultats permettent donc a) de valider définitivement le jeu de constantes REE-acide humique obtenus dans ce travail, de b) valider la capacité de Model VI à modéliser le comportement des REE en milieu organique et enfin c) de valider la spéciation des REE calculée dans cette étude pour la World Average River Water.

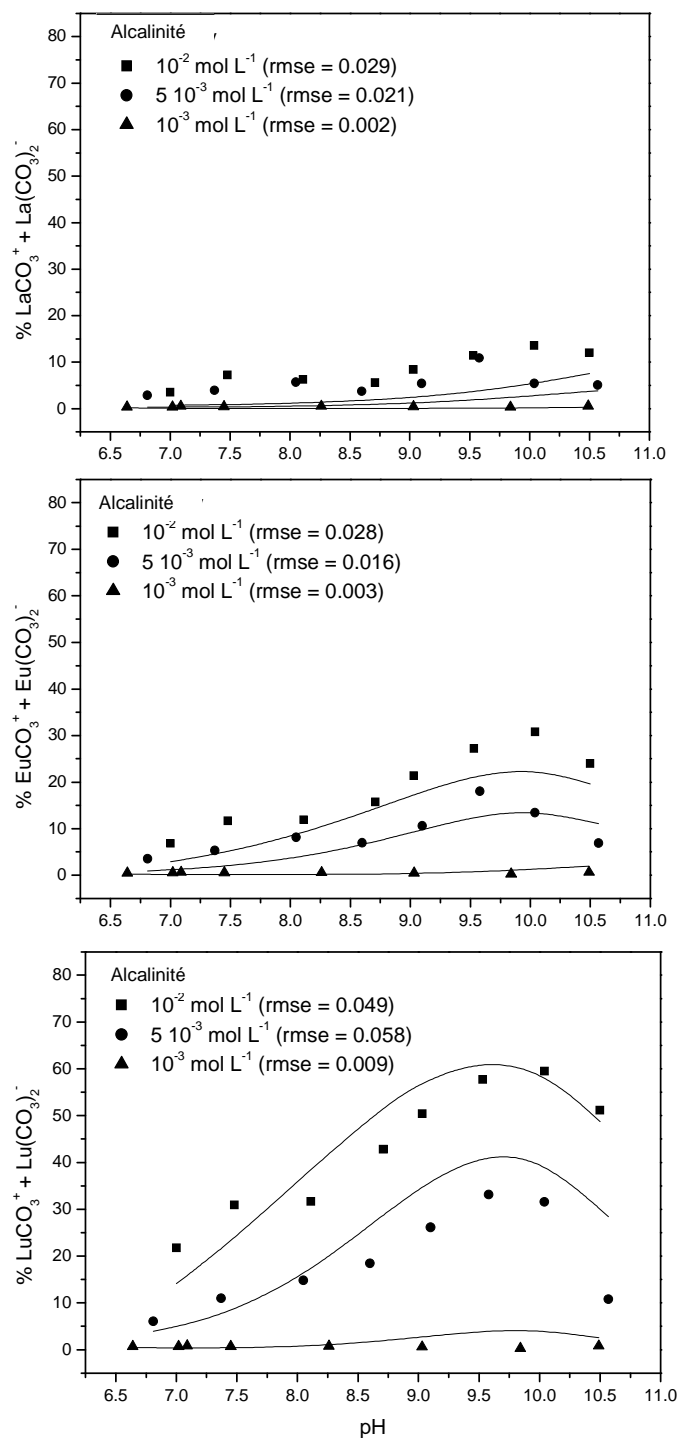


Figure 44 : Pourcentage de REE complexées aux carbonates, mesurés (points) et calculés à l'aide de Model VI (lignes) dans les expériences de complexation compétitive entre carbonate et acide humique (10 mg.L^{-1})

e. Résultats complémentaires : nouveau mécanisme de développement de l'anomalie de Ce en solution carbonatée

La figure 45 illustre les spectres de distribution des taux de complexation des REE par les carbonates et les acides humiques, déterminés dans l'étude précédente. On note le

développement d'une anomalie de Ce pour les valeurs de pH >9,1. Cette anomalie est positive pour la phase colloïdale organique et négative dans la solution carbonatée. Ce développement d'une anomalie de Ce est accompagné d'une diminution et d'une augmentation en REE, respectivement dans les solutions organique et inorganique. A partir de pH 8, cette évolution est représentative d'une forte augmentation de la complexation des REE par les carbonates au détriment de la complexation organique. Plus le pH augmente, plus la concentration des carbonates est importante et plus ils sont compétitifs des acides humiques.

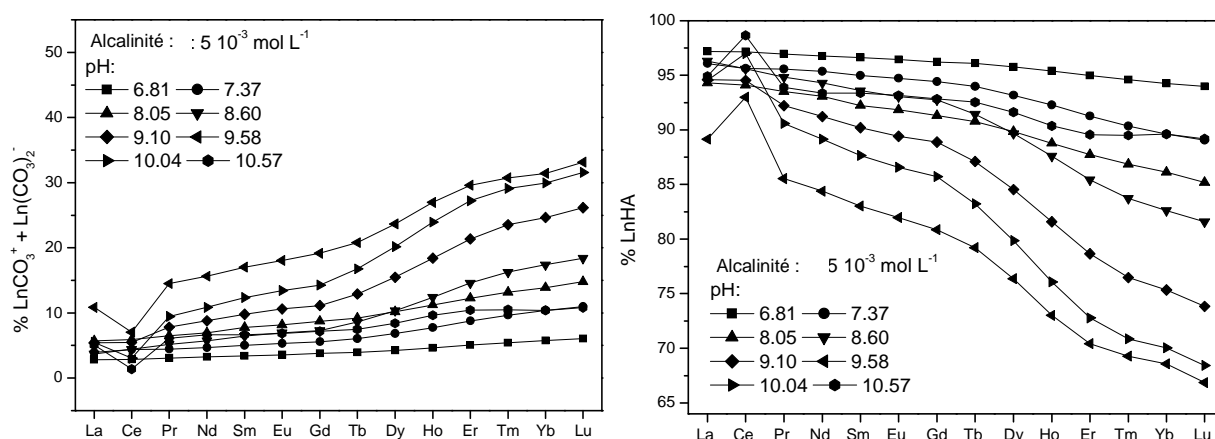


Figure 45 : Spectre de répartition des REE correspondant respectivement, aux solutions inorganique (REE-carbonate) et organique (REE-acide humique) de l'expérience de complexation compétitive de l'acide humique et des carbonates pour REE.

Si l'évolution globale de la forme du spectre est facile à expliquer, il n'en est pas de même pour l'anomalie de Ce. Quel est le mécanisme responsable de son développement ? La formation d'une anomalie de Ce est, comme nous l'avons vu précédemment, le fait d'une oxydation de Ce(III) en Ce(IV). Dans les eaux oxydantes rencontrées à la surface de la terre cette oxydation ne peut normalement avoir lieu ($\text{Pe}^0_{(\text{CeIII/CeIV})} = +29.47$ se trouve hors du domaine de potentiel de l'eau), si ce n'est en présence de surfaces oxydantes et/ou de bactéries spécifiques (Moffet, 1990 ; Koeppenkastrop et De Carlo, 1992; De Carlo et al., 1998; Bau, 1999; Ohta and Kawabe, 2001). Or, aucun de ces éléments n'est présent dans l'expérience de complexation compétitive. Stumm et Morgan (1996) ont, cependant, mis évidence que la complexation du Fe par divers ligands pouvait faire chuter le Pe^0 du couple Fe(III)/Fe(II) (par exemple, $\text{Pe}^0_{(\text{Fe(II)/Fe(II)})} = +11,86$ et $\text{Pe}^0_{(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{EDTA}}/\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{EDTA}^{2-}})} = +2,37$). Ils ajoutent par ailleurs, qu'il est possible d'ajuster le potentiel redox du couple Fe(III)/Fe(II) à n'importe quelle valeur de potentiel redox avec les ligands appropriés et que ce processus est valable pour d'autre couple redox. Dans l'expérience de complexation compétitive des REE, l'un ou l'autre des ligands présents pourrait donc induire une chute du Pe^0 du couple redox

Ce(IV)/Ce(III) est induire l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV). Möller et Bau (1993) ont observé dans les eaux alcalines du lac de Van (Turquie), la formation d'une anomalie positive de Ce. Ils l'ont expliqué par la formation d'un complexe pentacarbonaté de Ce(IV), $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ permettant la stabilisation du Ce dans la solution par rapport aux autres REE et donc la formation d'une anomalie positive de Ce. La formation d'un tel complexe a également été mis en évidence par Doležal et Novák (1959), et Riglet-Martial et al. (1998) dans des études électrochimiques. Ils ont ainsi proposé la demi-équation de formation suivante :

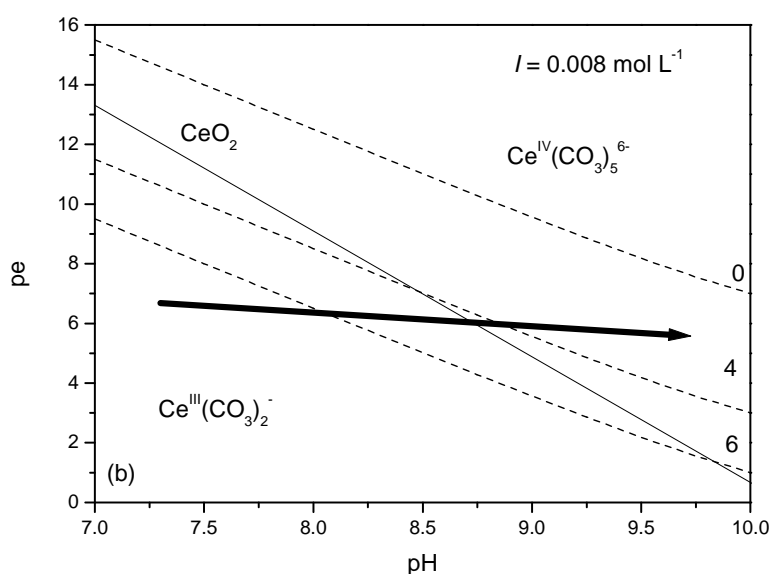
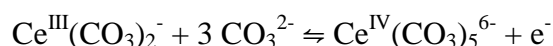
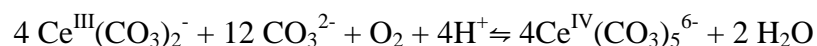


Figure 46 : Diagramme pe-pH du système Ce-C-O-H retracé pour la force ionique de l'expérience de complexation compétitive des REE par l'acide humique et les carbonates. Les lignes noires représentent les réactions stables et les lignes en pointillées les réactions métastables. La flèche noire correspond aux conditions de pe et pH des expériences (données issue de Doležal et Novak, 1959; De Baar et al., 1988; Möller and Bau, 1993).

La question est maintenant de savoir si une telle réaction peut se produire dans les conditions expérimentales de l'expérience de complexation compétitive. Pour cela, un diagramme pe-pH du système Ce-C-O-H a été réalisé à la force ionique de nos expériences (données issues de Doležal et Novak, 1959; De Baar et al., 1988; Möller et Bau, 1993) (Figure 46). Comme montré par Möller et Bau (1993), même si la valeur exacte du coefficient d'activité γ du complexe pentacarbonaté-Ce^{IV} est inconnue, une valeur estimée de 6 peut être utilisée dans le calcul de la constante log Q avec $Q = \gamma(\text{Ce}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_2^-) / \gamma(\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-})$. Pour des pH compris entre 8 et 9 et pour un pe de l'ordre de 7, il apparaît clairement que l'équilibre $a(\text{Ce}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_2^-) / a(\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-})$ est atteint avant l'équilibre $a(\text{Ce}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_2^-) / a(\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2)$. Ainsi, le Ce ne peut pas précipiter sous forme de CeO₂ car il se complexe aux carbonates pour former

le complexe soluble $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$. L'oxydation du Ce (III) en Ce(IV) est donc tout à fait possible du fait de la complexation par les carbonates. Etant données les conditions expérimentales et la composition de la solution lors de l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV), l'équation de réduction correspondante est probablement la réduction de l'oxygène dissous ($\text{pe}^0 = +20.75$ pour le couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$), selon la réaction :



Afin de connaître la faisabilité d'une telle réaction, la variation d'énergie libre de la réaction, ΔG_R^0 a été calculée. Les ΔG_f^0 des complexes $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_2^-$ et $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ n'étant pas disponibles dans la littérature, ils ont été extrapolés à partir des constantes de formation de chaque complexe (Riglet-Martial et al., 1998) et recalculées pour une force ionique 0, grâce à l'équation de Davies. Le tableau 20 regroupe les ΔG_f^0 de chaque espèce mis en jeu dans la réaction.

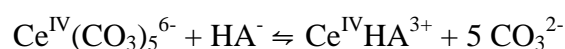
Tableau 20 : ΔG_f^0 chaque élément mis en jeu dans la réaction d'oxydation-complexation permettant la formation du complexe $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$

Elements	β_f à FI=0 (recalculées à partir de Riglet-Martial et al., 1998)	ΔG_f^0 (KJ.mol ⁻¹)
H^+		0
O_2		0
CO_3^{2-}		-527,90
H_2O		-237,18
$\text{Ce}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_2^-$	12,32 $\text{Ce}^{3+} + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_2^-$	-1164,67
$\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	34,75 $\text{Ce}^{4+} + 5 \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	-2866,74
Ce^{3+}		-38,38
Ce^{4+}		-28,89

La variation d'énergie libre de la réaction est égale à $-947,84 \text{ KJ.mol}^{-1}$, soit $\Delta G_R^0 < 0$, la réaction est donc spontanée.

Dans le cas de la réaction décrite plus haut, l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) devrait aboutir à la formation d'une anomalie positive de Ce dans la solution inorganique, d'une manière équivalente à ce qui est décrit par Möller et Bau (1993). Or, ceux sont les complexes organiques colloïdaux qui portent l'anomalie positive de Ce. Le Ce tétravalent a plus d'affinité pour les surfaces solides ou colloïdales que les REE trivalentes et sera donc plus adsorbé que les REE voisines qui elles restent trivalentes. Ainsi, Nash et Sullivan (1991) ont montré que la constante de complexation Ce(IV)-carboxylate est de 2 ordres de grandeur supérieurs à la constante Ce (III)-carboxylate. Sachant que les fonctions carboxyles sont les

fonctions de surface les plus abondantes à la surface de l'acide humique, on peut raisonnablement proposer qu'une fois le complexe $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ formé et donc le Ce oxydé en Ce(IV), le complexe est détruit par compétition avec l'acide humique selon la réaction :



Le complexe $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ joue donc le rôle de précurseur à l'adsorption de Ce(IV) par l'acide humique.

3. Conclusions et implications

Il ressort de ce travail que la matière organique est un fort complexant des REE dans les eaux douces naturelles. La forme organique des REE doit donc être systématiquement prise en compte dans les études de transport de ces éléments dans les eaux, dès lors que celle-ci contiennent de la matière organique en solution.

La détermination de la spéciation des REE dans les eaux, combinant l'analyse d'eaux naturelles, l'expérimentation et la modélisation, a montré que les complexes humiques de REE étaient dominants sur la gamme de pH et dans les eaux de surface continentales. D'une façon plus générale, l'importance de la matière organique sur le cycle des REE à la surface de la Terre est confirmée (Dupré et al., 1996 ; Viers et al., 1997 ; Tang et Johannesson, 2003). Cette forte complexation des REE par les colloïdes organiques dans les eaux rend leur comportement plus assimilable à celui d'une phase particulaire qu'à celui d'un soluté. Ainsi, le spectre de REE et leurs concentrations en solution (solution définit comme une eau filtrée à 0,2 μm) seront très dépendants de la concentration en colloïdes organiques. La matière organique exercera donc un fort contrôle sur la forme du spectre de REE observés. En fait, le spectre de REE d'une eau correspond à la transformation des spectres de REE de la source solide en un spectre modifié par la complexation 'colloïdale' organique.

Etant donné l'importance de la matière organique sur la spéciation et le comportement des REE, une meilleure considération de la matière organique doit donc être portée dans les études d'échantillons naturels. Une analyse systématique des concentrations en carbone organique dissous doit être envisagée afin d'intégrer cette spéciation organique dans la compréhension des mécanismes observés. Cette meilleure considération passe également par une meilleure description et caractérisation des propriétés de surface de la MO. En effet, très récemment, Sonke et Salters (2006) et Stern et al. (2007), dans des études de complexation de REE-substances humiques, ont obtenu une distribution des constantes de REE de type 'Contraction des lanthanides' (enrichissement de REE lourdes). Ils expliquent les différences de spectres obtenus entre leurs études et celle de Pourret et al. (2007c), par la mise en œuvre

de fonction de surface, de force et de distribution différentes. Pour un rapport substance humique/REE forts (500 et 1300, faible concentration en REE) utilisé par Sonke et Salters (2005) et Stern et al. (2007), les REE s'adsorberaient sur des sites de surfaces forts mais de faible concentration (type enolate...) et pour des rapports substances humiques/REE faibles (5 et 20, forte concentration en REE) utilisés par Pourret et al. (2007b, c) et Yamamoto et al. (2005), les REE s'adsorberaient sur les sites carboxyliques de plus faible affinité mais de fortes concentrations. Ainsi, les données obtenues par Sonke et Salters (2006) et Stern et al. 2007 pourraient décrire la distribution des REE dans les eaux du type eau de rivières de la figure 47a, alors que les données de Pourret et al. (2007c) correspondraient à des eaux de rivière ou de sol du type des figures 47 b et c. La confrontation de ces études montre que la prise en compte de la MO dans les études de spéciation est absolument nécessaire mais elle prouve également que les propriétés et la réactivité des sites de surface de la matière organique doivent être étudiées et caractérisées plus finement.

De plus, l'ensemble des résultats, que ce soient ceux de notre étude ou ceux de Sonke et Salters (2006) et Stern et al. (2007) suggère que la poly-fonctionnalité des sites de surface de la matière organique devrait être prise en compte différemment dans les études de spéciation et les codes de calculs. En effet, que ce soit Model V ou VI, chacun des codes considère l'existence de deux groupes de sites de surface A et B pouvant former des complexes monodendates, bidendates (model V) et tridendates (model VI). Cependant, leur l'abondance et les constantes de complexation avec les cations de ces deux groupes de site sont reliés l'un à l'autre par des expressions numériques qui aux regards du comportement des REE pourrait être supprimées ou affinées.

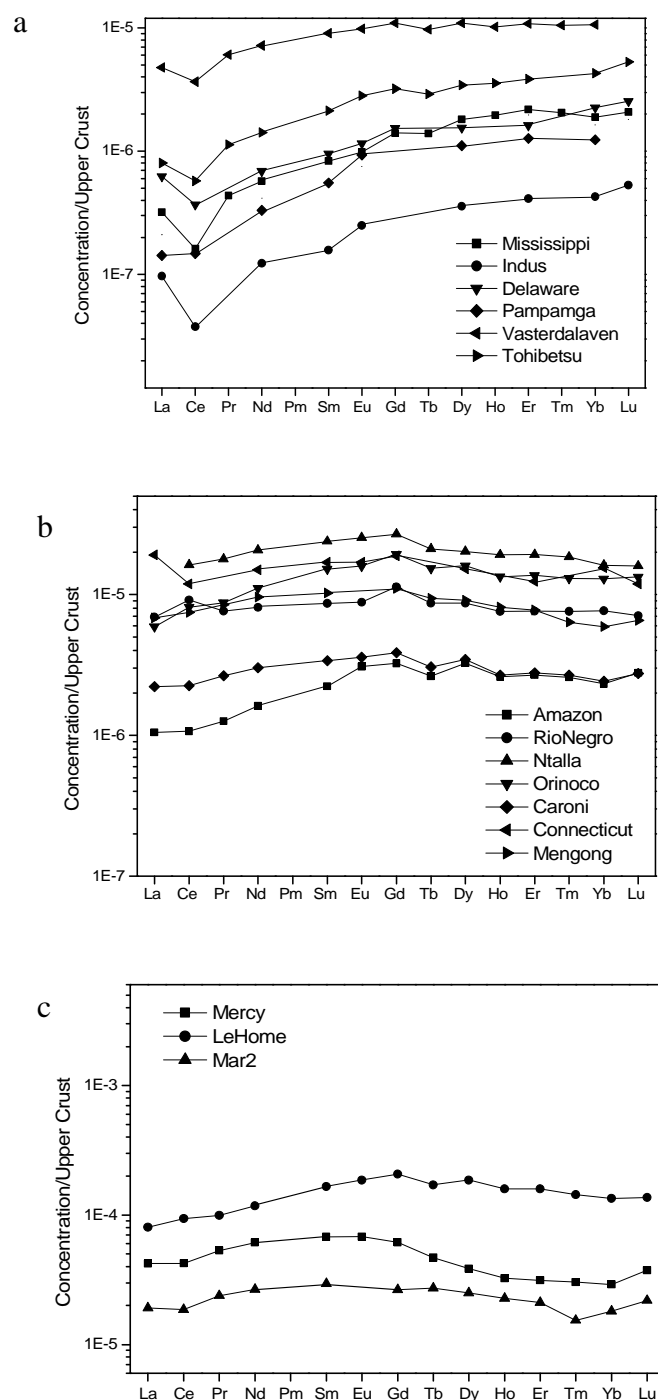


Figure 47 : Spectre de REE d'eaux de rivières présentant a) un enrichissement en REE lourdes (Taylor et Mc Lennan, 1985) b) un enrichissement en REE moyennes, spectres concaves (Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1995 ; Deberdt et al., 2002), et c) d'eaux de sol présentant un enrichissement en REE moyennes (Viers et al., 1997 ; Dia et al., 2000 ; Gruau et al., 2004)

VI. Bilan des activités de recherche

Durant ces 6 dernières années, mes activités de recherche axées sur l'étude des mécanismes aux interfaces solide/liquide dans les sols et les eaux et de leur impact sur la mobilité des éléments traces a permis de mettre en exergue l'importance des éléments suivants (Figure 47) :

- **les conditions d'oxydoréduction.** Les processus de réduction par dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et Mn mais surtout, par la désorption concomitante de la matière organique, induisent une forte mobilisation des éléments dans la solution de sol.

- **du rôle des oxyhydroxydes de fer.** Même si leur importance a été minimisée pour certains éléments, il apparaît que les oxyhydroxydes de Fe peuvent être les précurseurs de la mobilisation des éléments en milieu réducteur et que les modifications minéralogiques qu'ils subissent, lors des processus de réduction en milieu inorganique, pourraient contrôler en partie la mobilité des éléments. L'étude portant sur le rôle des oxyhydroxydes de Fe a abouti au développement et la mise en œuvre d'une technique d'étude in situ qui a permis pour la première fois de quantifier la dissolution réductrice des oxydes de Fe directement dans un horizon de sol. Il apparaît que le taux de dissolution correspond à des taux de dissolution par voie microbienne proche de ceux obtenus en laboratoire où les systèmes sont simplifiés à l'extrême. Cependant, même si les nombreux paramètres rencontrés dans le milieu naturel ne semblent pas influencer quantitativement la dissolution des oxydes de Fe, il semble que le contexte organique ou minéral du sol ait un rôle primordial sur la nature des précipitation de minéraux riches en Fe.

- **le rôle de la complexation organique.** L'ensemble des travaux effectués a montré toute l'importance de la matière organique dans les processus de mobilisation de certains éléments (REE, Ni....). Non seulement, la complexation par la matière organique permet la mobilisation des éléments en conditions réductrices mais, elle influence également, de façon drastique, leur spéciation en solution. Elle doit donc être systématiquement prise en compte dans les études portant sur la composition des solutions naturelles et être intégrée dans les modélisations. Pour ce dernier point, de nombreux programmes (Jchess, PHREEQ-C, MinteqA2, Mineql+....) de spéciation devront être modifiés et améliorés de façon à modéliser plus en détail la matière

organique ou même intégrer un module de complexation organique quand ils n'en possèdent pas.

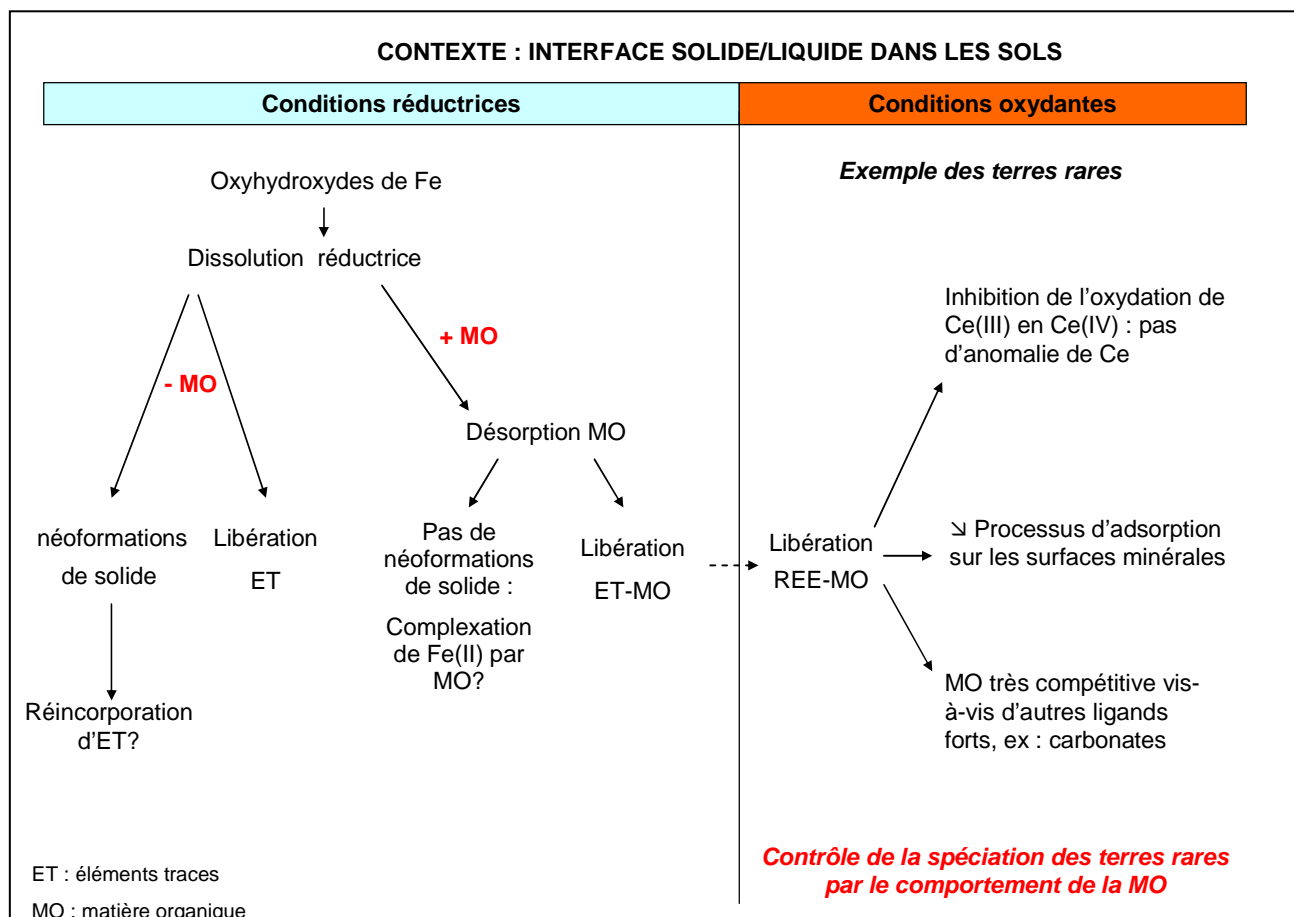


Figure 48 : Bilan et relations entre les principaux résultats obtenus

Ces travaux ont également permis de mettre au point un certain nombre de systèmes expérimentaux innovants qui permettront, dans un avenir proche de développer l'expérimentation *in situ*.

- les colonnes anaérobies. Ce système de colonne permet d'étudier la réduction des sols et son impact sur l'évolution de la composition chimique de la solution du sol, en s'affranchissant de tous les problèmes d'abrasion de particules et de filtration rencontré dans les systèmes des réacteurs fermés sous agitation. De plus, le fait de séparer sol et solution évite de consommer du sol et donc de modifier le rapport sol/solution au cours des expériences. Cette séparation évite également l'étape de centrifugation susceptible de ré-oxyder la solution. Enfin, le sol réduit peut être récupéré sans être déstructuré, en fin d'expérience, afin d'étudier son évolution.

- **Les supports recouverts d'oxyhydroxydes de Fe.** Ces supports permettent l'étude *in situ* de la dissolution réductrice d'oxyhydroxydes de Fe en conditions naturelles, directement au sein des horizons de sol. Cette technique permet d'acquérir des données quantitatives et qualitatives puisque les oxydes peuvent être séparés facilement de la matrice du sol. Cette technique peut être appliquée à d'autres solides que les oxyhydroxydes de Fe et Mn. On pourrait ainsi envisager de fixer sur les supports des argiles ou la matière organique.

- **Le système d'ultrafiltration petit volume.** Même si les cellules d'ultrafiltration n'ont pas été directement mises au point au laboratoire. Nos études ont montré que ces systèmes étaient bien adaptés à l'étude et à la séparation des colloïdes organiques, non seulement lors d'expériences de laboratoire, mais également pour analyser les eaux naturelles. De plus, le couplage ultrafiltration-modélisation semble constituer une approche parfaitement adaptée à la détermination de constantes de complexation éléments traces-matière organique et son utilisation pour d'autres éléments que les REE est envisageable.

Enfin, ces travaux ont mis en évidence l'intérêt de coupler observations de terrain-expérimentation-modélisation dans la compréhension des systèmes naturels et la prédiction de leur évolution dans le temps et en fonction des conditions du milieu.

Projet de recherche

Les recherches menées jusqu'à présent ont montré le rôle joué par la dissolution réductrice, la desorption de la matière organique et la complexation organique sur la mobilité des éléments, que ce soit en milieu réduit ou oxydé. De plus, les travaux réalisés sur le groupe des REE ont clairement mis en évidence que ce groupe d'élément pouvait être un outil intéressant dans la compréhension et la description des mécanismes aux interfaces. Un autre aspect des travaux réalisés jusqu'à présent est l'intérêt qu'il y a à coupler expérimentations de laboratoire et modélisation, pour expliquer les observations de terrain.

Le projet de recherche présenté ci-dessous porte donc sur l'impact des processus aux interfaces sur le comportement des REE en solution afin de mieux utiliser leurs propriétés de traçage des eaux naturelles. Ce projet a fait l'objet d'une proposition de recherche soumise à l'appel d'offre ANR-blanc jeune chercheur(se) 2007 qui a été acceptée en août 2007.

I. Contexte scientifique

L'un des objectifs majeurs de la géochimie de surface est de comprendre les processus qui contrôlent la chimie des eaux. Le groupe des quatorze REE (REE) est à cet égard très intéressant. En effet, leurs propriétés chimiques leur confèrent une forte sensibilité vis-à-vis des réactions chimiques (complexation en solution, adsorption de surface...) ou des paramètres physico-chimiques (pH, potentiel redox, force ionique). Cette sensibilité peut mener à des signatures caractéristiques de REE dans les eaux où un processus domine. Pour cette raison, les REE sont largement utilisées comme traceur hydrologique et hydrochimique dans les études portant sur les fleuves, les lacs, les eaux souterraines et les fluides géothermaux (e.g., Elderfield et Greaves, 1982 ; Johannesson et al., 1995 ; Braun et al., 1998 ; Dia et al., 2000 ; Aubert et al., 2002,) ou dans l'étude des interactions eau/roche (Smedley, 1991 ; Fee et al., 1992, Johannesson et al. 1996a b, Dia et al., 2000 ; Möller et al., 2002 ; Worrall et Pearson, 2001). Cependant, les mécanismes de base permettant de relier avec précision une signature à un processus donné sont encore mal connus. Peu d'études ont été, jusqu'ici, consacrées à la compréhension et à la modélisation des processus de sorption et complexation des REE (Astrom, 2001 ; Quinn et al, 2004, 2006) ou même de coprecipitation (Byrne et Kim, 1993). De même, l'impact des réactions biogéochimiques (adsorption, biosorption, impact des fronts redox....) sur le comportement des REE a passablement été ignoré. Pourtant, ces réactions sont connues pour régir le pH, les conditions redox et la

spéciation élémentaire dans les eaux. Ainsi, bien que les REE soient connues pour être fortement contrôlées (directement et indirectement) par le pH, l'Eh et les réactions de complexation (Goldstein et Jacobsen, 1988, Dia et al., 2000 ; Tang et Johannesson, 2003, Quinn et al., 2004, 2006 ; Pourret et al., 2007a b) peu d'études se sont concentrées sur la façon dont ces paramètres affectent les concentrations dissoutes et le fractionnement de REE (Hamlin, 1988 ; Edmunds et al., 2003). Récemment, Tang et Johannesson (2006) ont montré que la signature des REE en solution (concentration et fractionnement) le long d'un flux d'eau souterraine changeait en fonction des conditions d'oxydoréduction prouvant ainsi que, dans ce contexte, les REE ne se comportaient pas comme des traceurs conservatifs. A la suite de ces observations, le présent projet se propose de mieux appréhender l'impact des processus se produisant à l'interface solide/liquide sur le comportement géochimique des REE en solution.

II. Objectifs

Les REE en solution ont pour origine les roches et/ou les minéraux constitutifs des roches (e. g. Sholkovitz, 1995 ; Gaillardet et al, 2003). Les REE sont principalement libérées par hydrolyse des roches sous forme d'espèces libres, REE^{3+} . Cependant, le milieu aqueux est le siège de réactions biogéochimiques de type sorption, bioprécipitation, réactions d'oxydoréduction..., le fractionnement des REE libérées par hydrolyse est donc ensuite modifié par ces réactions comme suggéré par Johannesson et al. (1995, 2004), Tang et Johannesson (2005) et Davranche et al. (2004, 2005). Il est donc généralement admis que la distribution des REE dans les eaux est, en grande partie, contrôlée par les interactions entre la solution et les solides. Cependant, si la complexation des REE dissoutes avec les ligands inorganiques tels que le carbonate, phosphate, sulfate... a été intensivement étudiée, pendant les deux dernières décennies (e.g. Wood 1990, Byrne et Sholkovitz, 1996), la répartition et le fractionnement des REE entre la solution et les surfaces d'adsorption potentielles sont beaucoup moins bien compris (Byrne et Kim, 1993 ; De Carlo et al, 1998 ; Bau, 1999 ; Ohta et Kawabe, 2000, 2001 ; Coppin et al., 2002 ; Quinn et al, 2004). En conséquence, les interactions de REE/ligands inorganiques sont bien mieux caractérisées que les interactions REE/surfaces solides (organique et/ou inorganique). Il apparaît donc extrêmement important que l'impact des processus, intervenant à l'interface solide/liquide sur la distribution des REE en solution soit, non seulement étudié en détail mais également, modélisé.

De même, si quelques études ont été consacrées à la compréhension des mécanismes de sorption ou de coprecipitation des REE, beaucoup moins se sont intéressées à la compétition entre plusieurs surface solides vis-à-vis des REE. Ainsi, on ne sait pas encore si le

recouvrement d'une surface donnée par un solide de nature différente (organique ou inorganique) conduit à une augmentation du nombre de sites de surfaces disponibles selon une règle simple d'additivité comme proposé par Zachara et al. (1994), ou si les interactions entre les cations et la surface recouverte sont plus complexes et mènent à un comportement non-additif (Robertson, 1996 ; Vermeer et al., 1999). De plus, Saito et al. (2005) a montré, dans le cas de solides distincts, que la règle d'additivité n'était pas respectée dans le cas des systèmes ternaires oxyde-métal-acide humique par rapport aux systèmes binaires métal-oxyde métallique et métal-acide humique. Cette incompréhension des processus de compétition entre solides et/ou ligands pour l'adsorption des cations affaiblit considérablement la capacité des modèles thermodynamiques à prévoir l'impact des réactions d'adsorption sur la distribution des REE en solution. De plus, dans le cas où l'affinité entre les REE et les différentes surfaces considérées est proche, il est encore plus difficile de prévoir leur distribution.

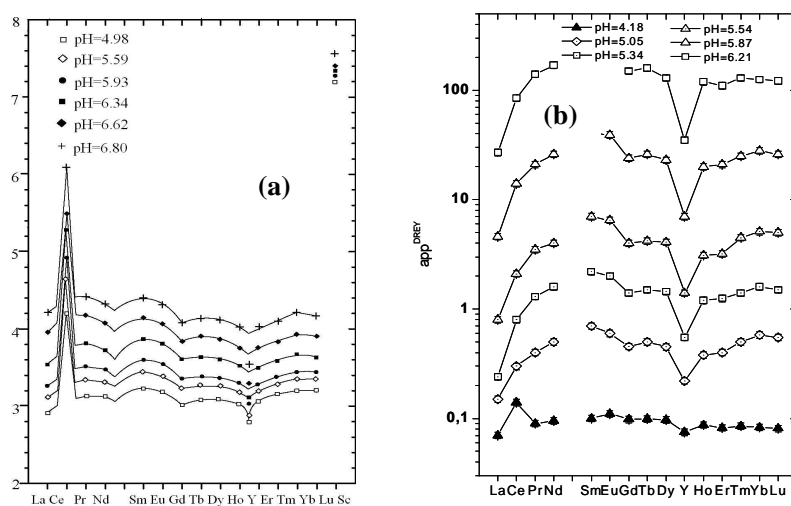


Figure 49 : Spectre de REE dans (a) un oxyde de manganèse (Ohta & Kawabe, 2001) et (b) un oxyhydroxyde de fer (Bau, 1999).

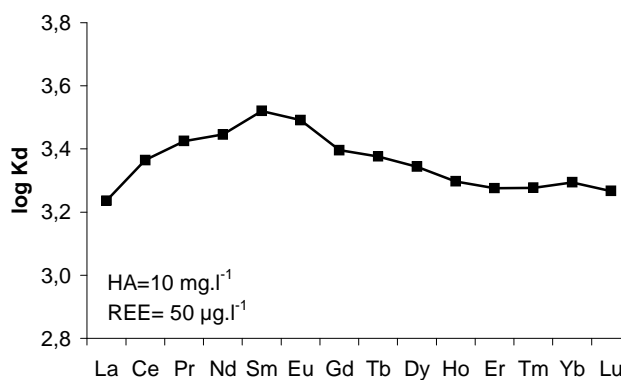


Figure 50 : Spectre des constantes de complexation des REE par les acides humiques (Pourret, 2007c).

Un autre point important est la prise en compte des cinétiques des réactions dans les processus intervenant à l'interface solide/liquide. Les cinétiques des réactions de sorption sont peu prises en compte dans les études expérimentales et théoriques des interactions REE/surfaces minérales. Cependant, la cinétique des réactions dans la problématique de compétition entre ligands dans les systèmes dynamiques tels que les flux d'eau, peut être un paramètre d'importance majeure. En effet, la question n'est plus de savoir quel est le ligand le plus fort mais quelle est la réaction de complexation la plus rapide, et comment cette complexation influencera t-elle la distribution des REE ? Pour étudier et comprendre de tels processus, les REE présentent deux atouts d'importance, a) leurs fractionnements quantitatifs et b) la forme de leur spectre qui varie avec la nature et les propriétés des surfaces solides (Figure 49 et 50) et les cinétiques des réactions. Ainsi, dans une étude récente, de complexation compétitive entre acide humique et oxyde de MnO_2 , nous avons montré que non seulement le spectre de REE dans la solution 'vrai' (non organique) mais aussi l'anomalie de Ce à la surface de l'oxyde évoluaient dans le temps (Davranche et al., 2008).

Dans ce contexte, ce projet a pour objectif de mieux comprendre l'influence des processus de sorption et de leur cinétique sur la distribution de REE dans les eaux naturelles. L'objectif principal est de quantifier et modéliser les processus de sorption des REE sur plusieurs surfaces solides présentes simultanément (recouvertes l'une par l'autre ou pas) et de construire un modèle thermodynamique capable de prévoir la spéciation de REE en solution quand plusieurs surfaces sont en compétition pour leur complexation (cas des environnements naturels). Ce projet sera réalisé en quatre étapes : 1) Adsorption expérimentale de REE sur des surfaces modèles (minéral, organique et biologique), cette étape fournira les données correspondant aux systèmes binaires, 2) Etude expérimentale de la compétition entre ces surfaces modèles simples pour l'adsorption de REE (recouverte l'une par l'autre ou non), cette étape fournira les données correspondant aux systèmes multi-surfaces, 3) construction d'un modèle thermodynamique de prédiction de la distribution de REE en présence de plusieurs surfaces compétitives, 4) test du modèle thermodynamique sur une gamme plus étendue de paramètres tels que la force ionique, le type de ligands en solution (sulfates, phosphates...).

Jusque récemment, la géochimie de REE a principalement été déduite d'études de cas naturels. Peu de travaux ont développé le couplage expérimentation de laboratoire et modélisation, et aucune étude n'a été développée sur la compétition entre solides synthétiques, afin d'interpréter des données naturelles. Les études de cas naturels ont fourni le contexte général à la compréhension du comportement de la géochimie de REE et ont prouvé leur

capacité à être employées comme traceur de mélange et/ou de source. Cependant, seul le changement d'échelle et les études expérimentales de processus spécifiques permettront de développer et d'optimiser l'utilisation potentielle du traceur géochimique et/ou hydrologique que représente le groupe des REE.

III. Méthodologie expérimentale

La méthodologie expérimentale sera basée sur des expériences cinétiques simplifiées qui fourniront a) la répartition directe des REE entre solide et solution et b) les données nécessaires à la modification des modèles thermodynamiques comme le calcul de constantes de complexation et l'ajustement et la calibration des systèmes multi-surfaces.

1. Expériences de complexation compétitive des REE

Plusieurs études ont été publiées ces dernières années sur la complexation des REE par la matière organique (Davranche et al., 2004, 2005, 2008 ; Tang et Johannesson, 2003 ; Sonke et Salters, 2006 ; Pourret et al., 2007a, b). Quelques auteurs se sont également intéressés à l'interaction entre REE et oxyhydroxydes de Fe et de Mn. Cependant ces études ont été réalisées pour de fortes forces ioniques (proche de l'eau de mer) et ont principalement considéré le cas de la coprécipitation (Koeppenkastrup et De Carlo, 1992 ; Bau, 1999 ; Ohta et Kawabe, 2001). Des expériences d'adsorption REE-argiles ont été menées mais souvent pour une seule terre rare (Aja, 1998 ; Sinitsyn et al., 2000) alors que si l'on veut mieux comprendre les propriétés de traçage des REE, il importe de connaître le comportement du groupe entier. Par conséquent, à l'heure actuelle, l'ensemble des données publiées ne permet pas de conclure quant au rôle exact des grands types de surfaces solides présentes dans l'environnement sur la sorption des REE.

De plus, la compétition entre surfaces adsorbantes n'a pas été étudiée, probablement en raison de la difficulté de séparer chaque phase de la matrice de sol ou du sédiment. Dans le cas des sols, plusieurs auteurs ont essayé d'étudier séparément des solides dans des conditions naturelles en plaçant des particules dans des sacs de dialyse directement dans la matrice du sol (Righi et al., 1990 ; Ranger et al., 1991). Cette technique permet de récupérer et d'analyser facilement les solides après contact. Cependant, le sac de dialyse exclut la colonisation microbienne. En outre, les particules à l'intérieur des sacs ne sont pas en contact avec la solution 'vraie' de sol mais avec une solution modifiée par la grande quantité de particules à

l'intérieur du sac. Pour éviter ces problèmes, nous avons développé une nouvelle technologie originale, où les solides (normaux ou synthétisés) sont fixes directement sur un support (acrylique inerte). Cette technologie peut être employée pour étudier une grande variété de solides tels que les argiles, la matière organique colloïdale et même pour des solides enduits (par exemple un oxyde de Fe recouvert par de la matière organique). En conséquence, si les argiles, les oxyhydroxydes de Fe et la matière organique sont séparément fixés sur les supports et placés, ensemble, dans la même solution de REE, il est possible d'étudier l'adsorption compétitive des REE sur chaque type de solide. Cette technique permettra de simuler un certain nombre de scénarii, comme par exemple la répartition des REE entre un oxyde de fer et une argile recouverte de matière organique ou entre une argile et de la matière organique colloïdale.

Avant 'fixation' à la surface du support, les propriétés de surface, à savoir densité de sites (CEC, capacité d'échange cationique), surface spécifique (BET) de chaque solide seront déterminées. De plus, une deuxième détermination de la CEC après fixation du solide permettra d'estimer le ratio de surface disponible à l'adsorption.

Les solutions seront analysées par ICP-MS et en complément, les solides seront eux-mêmes analysés par ablation Laser-ICP-MS. L'ICP-MS dotée d'une ablation laser permet de mesurer quantitativement *in situ* la composition élémentaire des solides sur une gamme étendue d'éléments à un bas niveau de concentration. La limite de détection est ainsi inférieure à 10 ng.g^{-1} pour les REE (Gruau et Bouhnik, 2001). Les solides enduits (par exemple, une argile recouverte de matière organique) seront également analysés par NanoSIMS (CAMECA). La NanoSIMS est une technologie qui relie de la microscopie à haute résolution avec de l'analyse élémentaire et isotopique. Une image (une carte) est formée simultanément pour chaque masse choisie.

2. Modélisation de la distribution des REE dans les eaux continentales de surface

En plus d'une meilleure compréhension des mécanismes de répartition des REE à l'interface de plusieurs surfaces solides, la première partie du projet fournira un jeu de données utilisable pour modéliser la sorption compétitive des REE entre ces diverses surfaces. Si un certain nombre d'études ont déjà été réalisées sur l'adsorption ou la coprécipitation de REE, les données issues de ces études ne peuvent pas être directement exploitées en modélisation pour les raisons exposées précédemment. Les données expérimentales fournies, dans ce projet, combleront ce manque et permettront de construire un modèle apte à prédire la

distribution des REE dans des eaux en équilibres avec plusieurs solides (cas des eaux naturelles).

À cette fin, deux modèles thermodynamiques, présentant diverses fonctionnalités, seront modifiés et utilisés. Pour cela, les données expérimentales seront, tout d'abord, modélisées à l'aide de WHAM VI (Tipping 1998). Ce programme, spécifique à la matière organique, est complété d'un module de calcul d'adsorption - SCAMP - (basé sur le modèle de capacité constant) permettant de modéliser l'adsorption sur les oxydes Fe, Mn, Al, Si et les argiles (Lofts et Tipping, 1998, 2000). Pour la partie matière organique, nous utiliseront le jeu de constantes de complexation REE-acide humique validé par Pourret et al. (2007b). Les expériences d'adsorption des REE réalisés dans ce projet sur les autres surfaces fourniront les données nécessaires à la détermination des constantes spécifiques d'adsorption qui seront insérées dans la base de données de WHAM. Ainsi modifié, WHAM VI sera utilisé pour calculer la répartition des REE dans des eaux en équilibre avec plusieurs surface. La comparaison entre données calculées et expérimentales fournira des informations sur la nature exacte des mécanismes se produisant lors de la compétition entre solides et notamment sur la formation de complexes ternaires dont l'existence est toujours controversée. Si le développement des complexes ternaires se produisait systématiquement, des études expérimentales et de modélisation complémentaires seraient alors envisagées afin de fournir la base de données nécessaire pour calibrer et modifier WHAM VI.

PHREEQ-C (version 2) (Parkhurst et Appelo, 1999) sera également employé pour sa capacité à modéliser les cinétiques de réactions chimiques. De plus PHREEQ-C permet la modélisation des processus d'adsorption de surface puisqu'il intègre le modèle généralisé de deux-couches de Dzombak et de Morel (1990), ainsi qu'un modèle non-électrostatique (Davis et Kent, 1990). Cependant, peu de constantes intrinsèques de sorption sont disponibles pour les REE dans les bases de données publiées. En conséquence, des constantes d'adsorption de REE-solides devront être au préalable déterminées en utilisant Fiteql 4.0, qui est un programme de détermination de constantes d'équilibre chimique (Herbelin et Westall, 1999). Elles seront ensuite intégrées dans les bases de données de PHREEQ-C.

La combinaison de l'ensemble de données fournies par ces deux programmes permettra d'identifier le type de complexe de surface formé, l'influence de chaque phase modèle et leurs interactions, ainsi que l'influence des cinétiques de réaction. Ces dernières restent des paramètres souvent non pris en considération dans les modélisations.

IV. Résultats complémentaires : Développement d'analyses fines de matrices complexes.

La concentration des REE adsorbée sur les surfaces solides sera mesurée *in situ* par ablation Laser-ICPMS. L'ablation Laser-ICPMS est un outil particulièrement bien adapté à l'analyse d'éléments traces sur matériel solide. Pourtant, jusqu'à présent, cette technique a été utilisée essentiellement pour l'analyse de matériel géologique. Des essais prometteurs ont cependant été réalisés sur des échantillons de sol (Gruau et Bouhnik-Le Coz, 2001), mais la méthodologie requiert certaines améliorations. Ce projet permettra non seulement de tester la technique sur diverses natures et association de solides mais également de développer une méthodologie spécifique aux composants du sol.

L'analyse des solides enduits (par exemple, une argile recouverte de matière organique) sera réalisée à l'aide d'une NanoSIMS 50 Cameca. La NanoSIMS a la capacité d'analyser la distribution des éléments à une échelle extrêmement fine (typiquement 100 nm) tout en maintenant une sensibilité extrêmement élevée (10 ppm) y compris pour les masses fortes. Si les sonde SIMS ont été utilisées pour l'étude des minéraux du sol (Bertrand et al., 2001) ou du matériel biologique (Lazof et al., 1992), la NanoSIMS a été jusqu'ici uniquement appliquée à l'étude des météorites, des matériaux de synthèse ou des processus intracellulaires chez les animaux et les humains. Jusqu'ici la NanoSIMS n'a donc pas été employée à l'investigation des interfaces physiques-chimiques-biologiques du sol et des sédiments. Le projet actuel permettra donc l'élaboration d'une méthode d'analyse de ce type d'interfaces solides-solides (cas des solides recouverts pas d'autre solide) et fournira en conséquence, une méthode d'analyse dans une matrice complexe telle qu'un sol.

V. Insertion dans le contexte international

Pendant près de 40 ans, les REE ont été utilisées sur des matériaux solides pour étudier les processus comme la différenciation des météorites, l'évolution du manteau et de la croûte terrestre ou la pétrogenèse. L'évolution des ICP-MS et l'abaissement des limites de détection a ouvert de nouveaux champs d'étude et notamment celui de l'étude de la composition chimique des eaux naturelles. Les premiers travaux réalisés dans les hydrosystèmes se sont concentrés sur le cycle global de REE dans l'océan et les fleuves. Plus récemment, des travaux ont porté sur l'utilisation des REE comme signatures des interactions eau-roche dans les lacs, les eaux géothermales, les eaux souterraines, et le drainage minier acide (Johannesson et al., 1995, 1996a b, Braun et al., 1998 ; Dia et al., 2000 ; Worrall et Pearson, 2001 ; Aubert et al.,

2002, Möller et al., 2002 ; Verplanck et al., 2004). Les REE sont ainsi utilisées comme traceurs des processus impliqués dans la rémediation des eaux de drainage minier acide (Merden et al., 2005). La géochimie de REE intéresse également fortement la communauté des radiochimistes qui emploient les REE en tant qu'analogues chimiques des éléments transuraniens et des actinides trivalents (Choppin, 1983, 1989 ; Krauskopf, 1986; Nitsche et al., 1989; Silva and Nitsche, 1995 ; Nitsche and Silva, 1996). Dans les années 80, les REE ont ainsi été largement utilisées comme analogues des actinides radioactifs dans les études d'impact des déchets nucléaires sur l'environnement. De plus, ces dernières années, les REE sont utilisées de plus en plus couramment par les industries et l'agriculture. On s'attend donc à ce que la contamination de l'environnement par les REE se développe rapidement dans un avenir proche (Xinde et al., 2000). Un nombre grandissant de publications porte, d'ailleurs, sur la teneur et la distribution de REE dans les sols et les plantes (Tyler et al., 2004). Quelques travaux ont été réalisés pour déterminer la disponibilité biologique, la spéciation et le transport des REE dans des systèmes sol-plantes. Les REE sont, donc impliquées dans un grand nombre de domaines scientifiques. Elsevier a édité pas moins de 70 articles traitant la géochimie de REE en 2005. Ce projet, en fournissant des constantes bien contraintes de sorption et de complexation ainsi qu'une meilleure compréhension des processus à l'interface solide/liquide fournira les données et les connaissances de base qu'exigent les grands champs disciplinaires mentionnées ci-dessus.

Références Bibliographiques

- Ainsworth C. C., Pilon J. L., Gassman P. L., Van Der Sluys W. G. (1994) Cobalt, Cadmium, and Lead Sorption to Hydrous Iron Oxide : Residence Time Effect. *Soil Science Society America Journal* 58, 1615-1623.
- Aja S.U. (1998) The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25°C. *Clays Clay Mineral*, 46, 103-109.
- Al Mahammad I. , Becraft K.A., Nitsche H. (1995) Complexation of plutonium(V) with nitrilotriacetic acid. *Radiochimica Acta* 68, 63-.
- Al Mahammad I., Becraft K.A., Hakem N.L., Gatti R.C., Nitsche H. (1996) Stability of various plutonium valence state in the presence of NTA and EDTA. *Radiochimica Acta* 74, 129-.
- Reed D.T., Wygmans D.G., Aase S.B., Banaszak J.E. (1998) Reduction of Np(VI) and Pu(VI) by organic chelating agent. *Radiochimica Acta* 82, 109.
- Arnold R.G., DiChristina T.J., Hoffman. M.R. (1988) Reductive dissolution of Fe(III) oxide by *Pseudomonas* sp. 200. *Biotechnology Bioengineering* 32,1081-1096
- Astrom M. (2001) Abundance and fractionation pattern of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chemical Geology*, 175, 249-258.
- Aubert D., Stille P., Probst A., Gauthier-Lafaye F., Pourcelot L., Del Nero M. (2002) Characterization migration of atmospheric REE in soils surface waters. *Geochimica Cosmochimica Acta* 66, 3339-3350.
- Avena M.J., Koopal L.K. (1998) Desorption of humic acids from an iron oxide surface. *Environmental Science Technology* 32, 2572-2577.
- Bau M. (1999) Scavenging of dissolved yttrium rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, lanthanide tetrad effect. *Geochimica Cosmochimica Acta* 63, 67-77.
- Benner S.G., Hansel C.M., Wielinga B.W., Barber T.M., Fendorf S. (2002) Reductive dissolution biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions. *Environmental Science Technology* 36, 1705-1711.
- Bernard S., Chazal P., Mazet M. (1997) Removal of organic compounds by adsorption on pyrolusite (β -MnO₂). *Water research* 31, 1216-1222.
- Bertrand I., Grignon N., Hinsinger P., Souche G., Jaillard B. (2001) The Use of Secondary Ion Mass Spectrometry Coupled with Image Analysis to Identify and Locate Chemical Elements in Soil Minerals: The Example of Phosphorus Scan., 23, 279-291.
- Birkefeld A., Schulin R., Nowack B. (2005) A New In Situ Method to Analyze Mineral Particle Reactions in Soils. *Environmental Science Technology* 39, 3302-3307.
- Bonneville S., Cappellen P.V., Behrends T. (2004) Microbial reduction of iron (III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability. *Chem. Geol.* 212, 255-268.
- Bourg A. C. M., Loch J. P. G. (1996) Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH Redox Conditions. In "Biogeodynamics of Pollutants in Soils Sediments , Risk Assessment of Delayed Non-linear Responses", Salomons W., Stigliani B., eds., Springer Verlag, Berlin, p87-102.
- Bourrié G., Trolard F., Génin J-M. R., Jaffrezic A., Maître V., Abdelmoula M. (1999) Iron control by equilibria between hydroxy-Green Rusts solutions in hydromorphic soils. *Geochimica Cosmochimica Acta* 3417-3427
- Braun J. J., Viers J., Dupré B., Polvé M., Ndam J., Muller J. P. (1998) Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 62, 273-299
- Byrne R.H., Kim K.H. (1993) Rare earth precipitation and coprecipitation behaviour: the limiting role of PO₄³⁻ on dissolved rare earth concentration in seawater. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57, 519-526.

- Byrne R.H., Sholkovitz E.R. (1996) Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. In: Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L. (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, Amsterdam, pp. 497-593.
- Cabaniss S.E., Shuman M.S. (1988) Copper binding by dissolved organic matter, I. Suwannee River fulvic acid equilibria. *Geochimica Cosmochimica Acta* 52, 185-193.
- Cao X., Chen Y., Wang X., Deng X. (2001) Effects of redox potential pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44, 655-661.
- Charlatchka R., Cambier P. (2000) Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water Air Soil Pollution* 118, 143-167.
- Chatain V., Sanchez F., Bayard R., Moszkowicz P., Gourdon R. (2005) Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil. *Journal of Hazardous Materials* 122, 119-128.
- Chatellier X., Fortin D. (2004) Adsorption of ferrous ions onto *Bacillus subtilis* cells. *Chemical Geology* 212, 209-228.
- Chiou C.T., Malcolm R.T., Brinton T.I., Kile D.E. (1986) Water solubility enhancement of some organic pollutants pesticides by dissolved humic fulvic acids. *Environmental Science Technology* 20, 502-508.
- Choppin G. R. (1983) Comparison of the solution chemistry of the actinides and the lanthanides. *J. Less-Common Metals* 93, 232-330.
- Choppin G. R. (1989) Soluble rare earth and actinide species in seawater. *Marine Chemistry* 28, 19-26.
- Christ M.J., David M.B. (1996). Temperature moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a Spodosol. *Soil Biology Biochemistry* 28, 1191-1199.
- Chuan M. C., Shu G. Y., Liu J. C. (1996) Solubility of Heavy Metals in a Contaminated Soil, Effects of Redox Potential pH, *Water Air Soil Pollution* 90, 543-556.
- Cooper D.C., Picardal F., Riviera J., Talbot C. (2000) Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Shewanella putrefaciens* 200. *Environmental Science Technology*, 34, 100-106.
- Coppin F., Bergera G., Bauerb A., Casteta S., and Loubet M. (2002) Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182, 57-68.
- Davis J.A., Kent D.B. (1990) Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry, In "Reviews in Mineralogy: 23, Mineral-Water Interface Geochemistry", Hochella M. F., White A. F., eds., Mineralogical Society of America, New-York, p177-260.
- Davranche M., Bollinger J.-C. (2000a) Heavy Metals Desorption from Synthesized Natural Iron Manganese Oxyhydroxides, Effect of Reductive Conditions. *Journal of Colloid Interface Science* 227, 531-539.
- Davranche M., Bollinger J.-C. (2000b) Release of Metals from Iron Oxyhydroxides under Reductive Conditions, Effect of Metal/Solid Interactions. *Journal of Colloid Interface Science* 232, 165-173.
- Davranche M., Bollinger J.-C., Bril H. (2003) Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids, an example from the Mortagne-du-Nord site (France). *Applied Geochemistry* 18, 383-394.
- Davranche M., Bollinger J.-C. (2001) A desorption/dissolution model for metal release from polluted soil under reductive conditions. *Journal of environmental Quality* 30, 1581-1586.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A. (2004) Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide. *Journal of Colloid Interface Science* 277, 271-279.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Le Coz-Bouhnik M. (2005) Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂, Experimental evidence for cerium anomaly lanthanide tetrad effect suppression. *Geochimica Cosmochimica Acta* 69, 4825-4835.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Jin D., Gaertner D. (2008) Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: impact of reaction kinetics on Ce anomaly development and REE adsorption. *Chemical Geology* 247, 154-170.
- De Baar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G. (1983) Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature* 301, 324-327.

- De Baar H.J.W., Bacon M.P., Brewer P.G., Bruland K.W. (1985) Rare earth elements in the Pacific Atlantic Oceans. *Geochimica Cosmochimica Acta* 49, 1943-1959.
- De Baar H.J.W., German C.R., Elderfield H., van Gaans P. (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica Cosmochimica Acta* 52, 1203-1219.
- Deberdt S., Viers J., Dupré B. (2002) New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters, *Bulletin de la Société Géologique de France* 173, 147-160
- De Carlo E.H. McMurtry G.M. (1992) Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific. *Chemical Geology* 95, 235-250.
- De Carlo E. H., Wen X.-Y., Irving M. (1998) The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe Mn oxide particles. *Aquatic Geochemistry* 3, 357-389.
- Debord J. (1997) WinReg 2.5. www.unilim.fr/pages_perso/jean.debord/stat.htm
- Deng Y. (1997) Effect of pH on the Reductive Dissolution Rates of Iron(III) Hydroxide by Ascorbate, *Langmuir* 13, 1835-1839.
- Dia A., Gruau G., Olivie-Lauquet G., Riou C., Molénat J., Curmi P. (2000) The distribution of rare earth elements in groundwaters, assessing the role of source-rock composition, redox changes colloidal particles. *Geochimica Cosmochimica Acta* 64, 4131-4151.
- Dolezal J., Novack J. (1959) Beitrag zum polarographischen Verhalten von drei- und vierwertigem Cer. *Collect. Czech. Chemical Community* 24, 2182-2189.
- Dominik P., Pohl H.N., Bousserhine N., Berthelin J., Kaupenjohann M. (2002) Limitations to the reductivedissolution of Al-substituted goethite by clostridium butyricum. *Soil biology Biochemistry* 34, 1147-1155.
- Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D., Allègre C.J. (1996) Major trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60, 1301-1321.
- Dzombak D. A., Morel F. M. M. (1990) Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide, Wiley-Interscience, New York.
- Edmunds, W.M., Guendouz, A.H., Mamou, A., Moulla, A., Shand, P., Zouarid, K. (2003) Groundwater evolution in the continental intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunisia: trace element and isotopic indicators. *Applied Geochemistry* 18, 805- 822.
- Elderfield H., Greaves M. J. (1982) The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214-219.
- Elderfield H., Hawkesworth C. J., Greaves M. J., Calvert S. E. (1981) Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules associated sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 45, 513-528.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971-991
- Fairhurst A.J., Warwick P., Richardson S. (1995) The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids and Surfaces A* 99, 187-199.
- Favre F., Tessier D., Abdelmoula M., Génin J.M., Gates W.P., Boivin P. (2002) Iron reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil. *European Journal of Soil Science* 53, 175-183.
- Fee J.A., Gaudette H.E., Lyons W B., Long D.T. (1992) Rare-earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia. *Chemical Geology* 96, 67-93.
- Förstner, U. Wittman, G.T.M. (1979) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 2nd ed; Springer Verlag, Berlin.
- Francis A.J., Dodge C. J. (1990) Anaerobic Microbial Remobilization of Toxic Metals Coprecipitated with Iron Oxides. *Environmental Science Technology* 24, 373-378.
- Fredrickson J. K, Zachara J. M., Kennedy D. W., Dong H., Onstott T. C., Hinman N. W. Li S. (1998) Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by groundwater bacterium. *Geochimica Cosmochimica Acta* 62, 3239-3257.
- Frimmel F.H., Huber L. (1996) Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International* 22, 507-517.

- Fu G.M., Allen H.E. (1992) Cadmium Adsorption by Oxidic Sediment, *Water Research* 26, 225-233.
- Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A., (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57, 2271–2282.
- Gaillardet J., Viers J., Dupré B. (2003) Trace elements in rivers. In 'Treatise on Geochemistry: Surface and Ground Water, Weathering, and Soils', Eds. H. D. Holland and K. K. Turekian, Ed. Elsevier B. V., Vol. 5, pp 225-272.
- Gallet S., Jahn B.-M., Torii M. (1996) Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, paleoclimatic implications. *Chemical Geology* 133, 67-88.
- Goldstein J., Jacobsen S.B. (1988) Rare earth elements in river waters, *Earth and Planetary Sciences Letters* 89 (1988), pp. 35–47
- Gotoh S., Patrick Jr W.H. (1974) Transformation of iron in a waterlogged soil as affected by redox potential pH. *Soil Science Society of America Proceedings* 38, 66-71.
- Green C.H., Heil D.M., Cardon G.E., Butters G.L., Kelly E.F. (2003). Solubilization of Manganese Trace Metals in Soils Affected by Acid Mine Runoff. *Journal of Environmental Quality* 32, 1323-1334.
- Gruau G., Bouhnik-Le Coz M (2001) Cartographie chimique haute résolution des solides géologiques par couplage Ablation laser-Torche à plasma (Laser Cetac – ICP-MS HP 4500). *Cahiers techniques*, Eds CAREN, Rennes, pp 45.
- Gruau G., Dia A., Olivie-Lauquet G., Davranche M., Pinay G. (2004) Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Water Research* 38, 3576-3586.
- Grybos M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P. (2007) Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid interface science* 314, 490-501.
- Grybos M., Davranche M., Gruau G., Petitjean P. (2008) Organic matter release in wetlands: Effect of pH change and Fe(III) reduction. *European Journal of Soil Science*, en revision.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J.F. (1994) Adsorption desorption of the natural organic matter on iron oxide, Mechanisms models. *Environmental Science Technology* 28, 39-46.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J.F. (1995). Adsorption desorption of different organic matter fraction on iron oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, 219-229.
- Hagedorn F., Kaiser K., Feyen H., Schleppei P. (2000). Effect of redox conditions flow processes on the mobility of dissolved organic carbon nitrogen in a forest soil. *Journal of Environmental Quality* 29, 288-297.
- Hamlin S.H. (1988) Depositional and ground-water flow systems of the Carrizo-upper Wilcox, South Texas. Report of Investigations - Texas, University, Bureau of Economic Geology, Report 175.
- Hansel C.M., Benner S.G., Neiss J., Dohnalkova A., Kukkadapu R.K. Fendorf S. (2003) Secondary pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochimica Cosmochimica Acta* 67, 2977-2992.
- Herbelin A.L., Westall J.C. (1996) FITEQL. A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis.
- Hering J. G., Stumm W. (1990) Oxidative Reductive Dissolution of Mineral. In "Reviews in Mineralogy, 23, Mineral-Water Interface Geochemistry", Hochella M. F., White A. F., eds., Mineralogical Society of America, New-York, 427-464.
- Jardine P.M., Weber N.L., McCarthy J.F. (1989) Mechanism of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Science Society of America Journal* 53, 1378-1385.
- Johannesson K.H. Lyons W.B. (1994) The rare earth element geochemistry of Mono Lake water the importance of carbonate complexing. *Limnology Oceanography* 39, 1141-1154.
- Johannesson K.H. Lyons W.B. (1995) Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology* 119, 209-223.
- Johannesson K.H., Lyons W.B., Yelken M.A., Gaudette H.E., Stetzenbach K.J. (1996a) Geochemistry of the rare earth elements in hypersaline dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior middle rare-earth element enrichments. *Chemical Geology* 133, 125-144.

- Johannesson K. H., Stetzenbach K. J., Hodge V. F., Lyons W. B. (1996b) Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate phosphate ions. *Earth Planetary Science Letters* 139, 305-319.
- Johannesson K.H., Tang J., Daniels J.M., Bounds W.J., Burdige D.J. (2004) Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chemical Geology* 209, 271-294
- Kahle M., Kleber M., Jahn R. (2003) Retention of dissolved organic matter by illitic soils clay fractions, Influence of mineral phase properties. *Journal of Plant Nutrition Soil Science* 166, 737-741.
- Kalbitz K., Wennrich R. (1998) Mobilization of heavy metals arsenic in polluted wetland soils its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment* 209, 27-39.
- Kashem M.A., Singh B.R. (2001) Metal availability in contaminated soils, Effects of flooding organic matter o, changes in Eh, pH solubility of Cd, Ni Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 61, 247-255.
- Koeppenkastrop D., De Carlo E.H. (1992) Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chemical Geology* 95, 251-263.
- Kostka J.E., Wu J., Nealson K.H., Stucki J.W. (1999) The impact of structural Fe(III) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta* 63, 3705-3713.
- Krauskopf K. B. (1986) Thorium and rare-earth metals as analogues for actinide elements. *Chemical Geology* 55, 323-335.
- Kukkadapu R.K., Zachara J.M., Smith S.C., Fredrickson J.K., Liu C. (2001) Dissimilatory bacterial reduction of Al-substituted goethite in subsurface sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 65 2913-2924
- Kuss J., Garbe-Schönberg C.-D., Kremling K. (2001) Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters. *Geochimica Cosmochimica Acta* 65, 187-199.
- Lakind J.S., Stone A.T. (1989) Reductive Dissolution of Goethite by Phenolic Reductans. *Geochimica Cosmochimica Acta* 53, 961-971.
- Larsen O., Postma D. (2001) Kinetics of reductive bulk dissolution of lépidocrocite, ferrihydrite and goethite. *Geochimica Cosmochimica Acta* 65, 1367-1379.
- Lazof D., Linton R.W, Volk R.J and Rufty T.W (1992) The application of SIMS to nutrient tracer studies in plant physiology, *Biology Cellular* 74, 127-134.
- Leybourne M.I., Goodfellow W.D., Boyle D.R., Hall G.M. (2000) Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry* 15, 695-723.
- Lippold H., Müller N., Kupsch H. (2005) Effect of humic acid on the pH-dependent adsorption of terbium(III) onto geological materials. *Applied Geochemistry* 20, 1209–1217.
- Lofts S., Tipping E. (1998) An assemblage for cation binding to natural particulate matter. *Science of Total Environment* 62, 2609-2625.
- Lofts S., Tipping E. (2000) Solid-solution metal partitioning in the Humber rivers: application pf WHAM and SCAMP. *Science of Total Environment* 251, 381-399.
- Lovley D.R., Phillips E.J.P. (1986) Availability of Ferric Iron for Microbial Reduction in Bottom Sediments of the Freshwater Tidal Potomac River. *Applied Environmental Microbiology* 52, 751-757.
- Lovley D.R., Stolz J.F., Nord G.L.Jr., Phillips E. J. P. (1987) Anaerobic production of magnetite by dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330, 252-254.
- Ma L.Q., Dong Y. (2004) Effects of incubation on solubility mobility of trace metals in two contaminated soils. *Environmental Pollution* 130, 301-307.
- MacLeod K. G., Irving A. J. (1996) Correlation of cerium anomalies with indicators of paleoenvironment. *Journal of Sedimentary Research* 66, 948-955.
- Martell A.E. Smith R. M. (1998) Nist critical selected stability constants of metal complex database.
- Martinez C. E., McBride B. M. (1998) Coprecipitates of Cd, Cu, Pb Zn in iron oxides, solid phase transformation metal solubility after aging thermal treatment. *Clays Clay Minerals* 56, 537-545.

- Maurice P.A., Cabaniss S.E., Drummond J., Ito E. (2002) Hydrogeochemical controls on the variations in chemical characteristics of natural organic matter at a small freshwater wetland. *Chemical Geology* 187, 59-77.
- McBride M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. New York, Oxford University Press. 406 p.
- McKnight D.M., Bencala K.E., Zellweger G.W., Aiken G.R., Feder G.L., Thorn K.A. (1992). Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminium iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake river, Summit country, Colorado. *Environmental Science Technology* 26, 1388-1396.
- Merden D., Geletneky J., Bergmann H., Haferburg G., Kothe E., Büchel G. (2005) Rare earth element pattern: a tool for understanding processes in remediation of acid mine drainage. *Chemie der erde geochemistry* 65, 97-114.
- Moffett J.W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* 345, 421-423.
- Möller P., Bau M. (1993) Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth Planetary Sciences Letters* 117, 671-676.
- Möller P., Paces T., Dulski P., Morteani G. (2002) Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environmental Science Technology* 36, 2387-2394.
- Mortimer R.J.G., Coleman M.L. (1997) Microbial influence on the isotopic composition of diagenic siderite. *Geochimica Cosmochimica Acta* 61, 1705-1711.
- Moulin V., Tits J., Moulin C., Decambox P., Mauchien P., De Rutty O. (1992) Complexation behaviour of humic substances towards actinides and lanthanides studied by time-resolved laserinduced spectrofluometry. *Radiochimica Acta* 58/59, 121-128.
- Mouvet C., Bourg A.C.M. (1983) Speciation (including Adsorbed Species) of Copper, Lead, Nickel Zinc in the Meuse River. Observed Results compared to Values calculated with a Chemical Equilibrium Computer Program. *Water Research* 17, 641-649.
- Mulvaney P., Cooper R., Grieser F., Meisel D. (1988) Charge Trapping in the reductive dissolution of colloidal suspension of iron (III) Oxides. *Langmuir* 4, 1206-1211.
- Nash, K.L. Sullivan, J.C., 1991. Kinetics of complexation redox reactions of the lanthanides in aqueous solutions. In: K.A. Gschneidner Jr. L.R. Eyring (Editors), *Handbook on the Physics Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Sciences B.V., pp. 347- 391.
- Niinae M., Komatsu N., Nakahiro Y., Wakamatsu T., Shibata J. (1996) Preferential leaching of Co, Ni Co from cobalt-rich ferromanganese crust with ammoniacal solutions using ammonium thiosulfate ammonium sulfite as reducing agent. *Hydrometallurgy* 40, 111-121.
- Nitsche H. and Silva R. J. (1996) Investigation of carbonate complexation of Pu(IV) in aqueous solution. *Radiochimica Acta* 72, 65-72.
- Nitsche H., Standifer E. M., and Silva R. J. (1989) Americium(III) carbonate complexation in aqueous perchlorate solution. *Radiochimica Acta* 46, 185-189.
- Nowack B. Sigg L. (1996) Adsorption of EDTA metal-EDTA complexes onto goethite. *Journal of Colloid Interface Sciences* 177, 106-121.
- Ohta A., Kawabe I. (2001) REE(III) adsorption onto Mn dioxide Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by Mn dioxide. *Geochimica Cosmochimica Acta* 65, 695-703.
- Ohta A., Kawabe I. (2000) Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO₃: Determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions. *Geochemical Journal*, 34, 439-454.
- Olivié-Lauquet G., Gruau G., Dia A., Riou C., Jaffrezic A. (2001) Release of trace elements into natural wetlands, role of seasonal variability. *Water Research* 35, 943-952.
- Paige C.R., Snodgrass W.J., Nicholson R.V., Scharer J.M. (1997) An arsenate effect on ferrihydrite dissolution kinetics under acidic oxic conditions. *Water Research* 31, 2370-2382.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2)--a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.

- Patrick J.W.H., Henderson R.E. (1981). A method for controlling redox potential in packed soil cores. *Soil Science Society of America Journal* 45, 35-38.
- Patrick J.W.H., Jugsujinda A. (1992) Sequential reduction oxidation of inorganic nitrogen, manganese, iron in flooded soil. *Soil Science Society of America Journal* 56, 1071-1073.
- Pedersen H.D., Postma D., Jakobsen R. (2006) Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta* 70, 4116-4129.
- Peltier E.F., Webb S.M., Gaillard J.-F. (2003). Zinc lead sequestration in an impacted wetland system. *Advances in Environmental Research* 8, 103-112.
- Picard S., Lécuyer C., Barrat J.-A., Garcia J.-P., Dromart G., Sheppard S. M. F. (2002) Rare earth element contents of Jurassic fish reptile teeth their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France England). *Chemical Geology* 186, 1-16.
- Piper D. Z. (1974) Rare earth elements in ferromanganese nodules other marine phases. *Geochimica Cosmochimica Acta* 38, 1007-1022.
- Ponnamperuma F.N. (1972) The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy* 24, 29-96.
- Postma D. (1993) The reactivity of iron oxides in sediments: a kinetic approach. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57, 5027-5034.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. (2007a) Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data. *Geochimica Cosmochimica Acta* 71, 2718-2735.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. (2007b) Rare Earth Elements complexation with humic acid. *Chemical Geology* 243, 128-141.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. (2007c) Competition between humic acid carbonates for rare earth elements complexation. *Journal of Colloid Interface Sciences* 305, 25-3, 2007.
- Pourret O., Dia A., Davranche M., Gruau G., Hénin O., Angée M. (2007e) Organo-colloidal control on major-trace-element partitioning in shallow groundwaters: confronting ultrafiltration modelling. *Applied Geochemistry* 22, 1568-1582
- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. (2008) A new insight into the Cerium Anomaly. *Chemical Geology, en révision*.
- Quantin C., Becquer T., Berthelin J. (2002a). Mn-oxide, a major source of easily mobilisable Co Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. *Comptes Rendus Geosciences* 334, 273-278.
- Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H., Berthelin J. (2001). Oxide weathering trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochemistry* 53, 323-340.
- Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H., Berthelin J. (2002b). Redistribution of Metals in a New Caledonia Ferralsol After Microbial Weathering. *Soil Science Society of America Journal* 66, 1797-1804.
- Quinn K.A., Byrne R.H., and Schijf J. (2004) Comparative scavenging of yttrium and the rare earth elements in seawater: competitive influences of solution and surface chemistry. *Aquatic Geochemistry* 10, 59–80.
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J. (2006) Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: influence of pH and ionic strength. *Marine Chemistry* 99, 128–150.
- Randall S.R., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V. (2001) Sorption of As(V) on green rust (Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)₁₂SO₄.3H₂O) and lépidocrocite (γ-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 65, 1015-1023.
- Ranger J., Dambrine E., Robert M., Righi D., Felix C. (1991) Study of current soil-forming processes using bags of vermiculite resins placed within soil horizons. *Geoderma* 48, 335- 350.
- Reed D.T., Wygmans D.G., Aase S.B., Banaszak J.E. (1998) Reduction of Np(VI) and Pu(VI) by organic chelating agent. *Radiochimica Acta* 82, 109.
- Reiller P., Moulin V., Casanova F., Dautel C. (2002). Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces consequences upon thorium (IV) mobility, case of iron oxides. *Applied Geochemistry* 17, 1551-1562.
- Righi D., Bravard S., Chauvel A., Ranger J., Robert M. (1990) In Situ Study of Soil Processes in Oxisol-Spodsol Sequence of Amazonia (Brazil). *Soil Science* 150, 438-445.

- Riglet-Martial C., Vitorge P., Calmon V. (1998) Electrochemical Characterisation of the Ce(IV) limiting carbonate complex. *Radiochimica Acta* 82, 69-76.
- Robertson A. P. (1996) Goethite/humic acid interactions and their effects on copper(II) binding. Ph.D. Thesis, Stanford University.
- Roden E.E. (2008) Microbiological controls on geochemical kinetics 1: Fundamentals and case study on microbial Fe(III) reduction. In S. L. Brantley, J. Kubicki, and A. F. White (eds.). *Kinetics of Water-Rock Interactions*, pp. 335-415. Springer, New York.
- Roden E.E. (2003) Fe(III) oxide reactivity toward biological versus chemical reduction. *Environmental Science Technology* 37, 1319-1324.
- Roden E.E. Lovley D.R. (1993) Dissimilatory Fe(III) reduction by the marine microorganism *desulfuromonas acetoxidans*. *Applied Environmental Microbiology* 59, 734-742.
- Roden E.E., Urrutia M.M. (2002) Influence of biogenic Fe(II) on bacterial crystalline Fe(III) oxide reduction, *Geomicrobiology. Journal* 19, 209-251.
- Roden E.E., Wetzel, R.G. (2002) Kinetics of microbial Fe (III) oxide reduction in freshwater wetland sediments. *Limnology Oceanography*. 47, 198-211.
- Roden E.E., Zachara J.M. (1996) Microbial reduction of crystalline Iron (III) oxides, influence of oxides surface area potential cells growth. *Environmental Science Technology* 30, 1618-1628.
- Saito T., Koopal L.K., Nagasaki S., Tanaki S. (2006) Analyses of copper binding in the ternary system Cu^{2+} /humic acid/Goethite at neutral to acidic pH. *Environmental Science Technology* 39, 4886-4993.
- Sallez Y., Bianco P., Lojou E. (2000) Electrochemical behavior of c-type cytochromes at clay-modified carbon electrodes, a model for the interaction between proteins soils. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 493, 37-49.
- Schindler P.W. (1990) Co-adsorption of metal ions organic ligands: formation of ternary surface complexes. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol. 23 (ed. M. F. Hochella A. F. White), pp. 281-307. Mineralogical Society of America.
- Sholkovitz E. R. (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1-34.
- Silva R. J. and Nitsche H. (1995) Actinide environmental chemistry. *Radiochimica Acta* 70/77, 377-396.
- Sinitsyn V.A., Aja S.U., Kulik, D.A., Wood S.A (2000) Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K1-saturated Marblehead illite: I. Results of an experimental investigation *Geochimica Cosmochimica Acta* 64, 185-194.
- Smedley P.L. (1991) The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica Cosmochimica Acta* 55, 2767-2779.
- Sonke J.E (2006) Lanthanide-Humic Substance Complexation. II. Calibration of Humic Ion-Binding Model V. *Environmental Science Technology* 40, 7481-7487
- Sonke J.E. Salters V.J.M. (2006) Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochimica Cosmochimica Acta* 70, 1495-1506.
- Spadini L., Manceau A., Schindler P. W., Charlet L., (1994) Structure and Stability of Cd^{2+} Surface Complexes on Ferric Oxides. I. Results from EXAFS Spectroscopy. *Journal Colloid Interface Science* 168, 73-86.
- Stern J.C., Sonke J.E., Salters V.J.M. (2007) A capillary electrophoresis-ICP-MS study of rare earth element complexation by humic acids. *Chemical Geology* 246, 170-180
- Stucki J.W., Lee K., Zhang L., Larson R.A. (2002). Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites. *Pure and Applied Chemistry* 74, 2145-2158.
- Stumm W., Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York.
- Stumm W., Sulzberger B. (1992) The Cycling of Iron in Natural Environments, Considerations based on Laboratory Studies of Heterogeneous Redox Processes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 56, 3233-3257.
- Takahashi Y., Châtellier X., Hattori K. H., Kato K., Fortin D. (2005) Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology* 219, 53-67.

- Tang J., Johannesson K.H. (2003). Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters, Assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochimica Cosmochimica Acta* 67, 2321-2339.
- Tang J., Johannesson K.H. (2005) Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5247-5261.
- Tang J., Johannesson K.H. (2006) Controls on the geochemistry of rare earth elements along a groundwater flow path in the Carrizo sand aquifer, Texas, USA. *Chemical Geology*, 225, 156-171.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell, Oxford, 312.
- Tipping E. (1994) WHAM - A chemical equilibrium model computer code for waters, sediments, soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computer Geosciences* 20, 973-1023.
- Tipping E. (1998) Humic Ion-Binding Model VI: an improved description of the interactions of protons metal ions with humic substances. *Aquatic. Geochemistry* 4, 3-48
- Trolard F., Bourrié G., Soulier A., Maitre V., Genin J. M. R., Abdelmoula M. (1998) Dynamique de l'Oxydo-Reduction dans les Zones Humides. In "Agriculture Intensive et Qualité des Eaux", Cheverry C., ed., INRA eds., p185-208.
- Trolard F., Tardy Y. (1987) The Stabilities of Gibbsite, Boehmite, Aluminous Goethites Aluminous Hematites in Bauxites, Ferricretes Laterites as a fonction of Water Activity, Temperature Particle Size, *Geochimica Cosmochimica Acta* 51, 945-957.
- Tyler g. (2004) Rare earth elements in soil and plant system: a review. *Plant and Soil* 267, 191-206.
- Vermeer A.W.P., McCulloch J.K., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. (1999) Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from additivity rule. *Environmental Science Technology* 33, 3892-3897.
- Verplanck P.L., Nordstrom D.K., Taylor H.E., Kimball B.A. (2004) Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry* 19, 1339-1354.
- Viers J., Dupré B., Polvé M., Schott J., Dandurand J.-L., Braun J. J. (1997) Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181-206.
- Wang F., Chen J., Forsling W. (1997) Modeling Sorption of Trace Metals on Natural Sediment by Surface Complexation Model, *Environmental Science Technology* 31, 448-460.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2251-2269.
- Weishaar J.L., Aiken G.R., Bergamaschi B.A., Fram M.S., Fujii R., Mopper K. (2003). Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science Technology* 37, 4702-4708.
- Wen X., Du Q., Tang H. (1998) Surface Complexation Model for the Heavy Metal Adsorption on Natural Sediment. *Environmental Science Technology* 32, 870-875.
- Wood S.A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of the available low-temperature data for inorganic complexes and inorganic REE speciation in natural waters. *Chemical Geology* 82, 159-186.
- Worrall F., Pearson D. G. (2001) Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geochimica Cosmochimica Acta* 65, 3027-3040.
- Xinde C., Xiaorog w., Guiwen Z. (2000) Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Chemosphere* 40, 23-28.
- Yamamoto Y., Takahashi Y., Shimizu H. (2005) Systematics of stability constants of fulvate complexes with rare earth ions. *Chemical Letter* 34, 880-881.
- Yamamoto, Y., Takahashi, Y. Shimizu, H. (2006) Interpretation of REE patterns in natural water based on the stability constants. *Geochimica Cosmochimica Acta*, Goldschmidt Conference Abstracts: doi:10.1016/j.gca.2006.06.1587.

- Zachara J.M., Fredrickson J.K., Smith S.C., Gassman P.L. (2001) Solubilization of Fe(III) oxide-bound trace metals by a dissimilatory Fe(III) reducing bacterium. *Geochimica Cosmochimica Acta* 65, 75-93.
- Zachara J.M., Resch C.T., Smith S.C. (1994) Influence of humic substances on CO_3^{2-} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogical components. *Geochimica Cosmochimica Acta* 58, 553–566.
- Zachara J.M., Fredrickson J.K., Li S., Kennedy D.W., Smith S.C., Gassman P.L. (1998) Bacterial reduction of crystalline Fe^{3+} oxides in single phase suspension subsurface materials, *American Mineralogist* 83, 1426-1443.

Publications